I. Versuche zur Aufklärung und Beseitigung von Fehlern bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung.

II. Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Walter Weber

aus **Chemnitz.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 7. Juni 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein stetes Wohlwollen und das der Arbeit jederzeit entgegengebrachte liebenswürdige Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu bestem Danke bin ich

Herrn Dr. phil. P. Brandt

verpflichtet für die freundlichen Hilfeleistungen, die er mir während des Verlaufs meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546804_0051

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Versuche zur Aufklärung und Beseitigung von Fehlern bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung.

Einleitung 11
Versuche zur Einführung in die Methode 12
Versuche in Schwefelkohlenstoff 14
a) Vorbehandlung des Lösungsmittels 14
b) Konstantenbestimmung in verdünnten Lösungen . . . 15
c) Versuche mit nach Obach gereinigtem Schwefelkohlenstoff 15
d) Versuche über den Einfluß barometrischer Schwankungen 17
Verhalten verdünnter Benzillösungen anderer Lösungsmittel . 18
Einfluß des Materials des Heizdrahtes auf die Siedeverzüge . 20
Versuche über möglichen Ersatz des Füllmaterials 21
Siedeapparat mit Einrichtung zum Gaseinleiten 22
Versuche an mit Wasserstoff beladenen Spiralen 26
Versuche zur Beseitigung von Fraktioniererscheinungen . . 27
a) Vorbemerkung 27
b) Siedeapparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren . . 28
c) Konstantenbestimmung nach dem Abdestillierverfahren 31
Über Korrektion der thermometrischen Ablesung mit einem Aneroidbarometer 33
a) Vergleichung von Aneroid und Beckmann-Thermometer 34
b) Siedepunktsdifferenzen in Lösung und Lösungsmittel bei gleicher Druckdifferenz 36
c) Schlußbemerkung 38
Bestimmung des Molekulargewichtes von Pentabromresorcin und Tribromresochinon nach dem neuen Verfahren . . . 39
Einfluß der Temperatur des Kühlwassers auf die Siedepunktseinstellung 42

Seite

II. Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen.

Grundzüge der Arbeitsweise 47
Vorversuche 49
Konstantenbestimmung in Schwefelwasserstoff 49
a) Darstellung 49
b) Ausführung des Versuches 50
c) Berechnung der Resultate 51
Konstantenbestimmung in Chlorwasserstoff 53
Darstellung 53

Anhang: Über Differenzen in den Abkühlungsgeschwindigkeiten zwischen Lösungsmittel und Lösung.

Allgemeine Vorbemerkung 57
Versuche über das Verhalten von Äther 58
Versuch über das Verhalten einer Äther-Kampferlösung . . 59
Versuche über das Verhalten von Wasser 60
Beobachtungen über die Stopfenbildungen 61
Erscheinungen an der Quecksilber-Benzoloberfläche beim Luftdurchleiten 63
Erscheinungen an der Quecksilber-Wasseroberfläche beim Luftdurchleiten 64
Ergebnisse beim Durchleiten von Wasserstoff 65
Schlußbemerkung 65
Zusammenfassung 67

I. Versuche zur Aufklärung und Beseitigung von Fehlern bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung.

Einleitung.

Die nachbeschriebenen Versuche wurden in Anschluß an die von E. Beckmann in Gemeinschaft mit O. Liesche und Th. Klopfer ausgeführten Bestimmungen[1]) gemacht.

Auch bei vorliegenden Untersuchungen handelte es sich darum, Art und Ursache der Abweichungen von der normalen Konstanten zu ermitteln, welche gewisse Substanzen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ergeben. Bekanntlich finden sich genannte Abweichungen nur in verdünnten Lösungen, weswegen E. Beckmann auch schon früher vorgeschlagen hat, eine große Substanzmenge (Δ = ca. 0,3°) als erstmaligen Einwurf zu nehmen.

Diese Maßnahme kann für Präzisionsversuche nicht genügen. So ist es denn Aufgabe vorliegender Arbeit, die beobachteten Unregelmäßigkeiten an der molekularen Siedepunktserhöhung innerhalb derjenigen Verdünnungsgrenze der Lösungen zu studieren, bei der normale Werte noch nicht erhalten werden und ferner Versuche zur Beseitigung dieser Fehler anzustellen.

In gesteigertem Maße sollte auch den bei geringen Konzentrationen häufig auftretenden sogenannten „ausgefallenen" Werten Beachtung geschenkt werden. Dies sind Werte, welche in einer Serie sonst übereinstimmender molekularer Siedepunktserhöhungen vollkommen willkürlich abweichen, ohne daß sonstige Unregelmäßigkeiten zu beobachten wären.

[1]) Ztschr. f. physikal. Chem. **63**, 177 ff. (1908).

Versuche zur Einführung in die Methode.

Um die in eingangs erwähnter Arbeit[1]) mitgeteilten Resultate auf ihre Richtigkeit zu prüfen und sie frei von individuellen Beobachtungsfehlern zu wissen, wurden mit dem an gleicher Stelle[2]) beschriebenen Apparat zunächst Vorversuche gemacht, welche besonders den Zweck hatten, sich in die Methode einzuarbeiten.

Es wurde so Kampfer in Chloroform zur Bestimmung verwendet. Die Heizspirale bestand aus 0,1 mm starkem und 200 mm langem Platindraht, der auf einen S-förmigen Glasstab aufgewickelt war. Der Heizstrom wurde in allen nachbeschriebenen Versuchen dem städtischen Netz (110 V. Gleichstrom) entnommen; 1,5 Ampère wurden zur Heizung benutzt. Das Chloroform war gewöhnliches von Kahlbaum bezogen mit Schwefelsäure entwässert (unter gleichzeitiger Alkoholbeseitigung), von welchem der mittlere Teil einer größeren Menge herausfraktioniert und zur Bestimmung benutzt wurde. Kampfer wurde als chemisch rein von Kahlbaum bezogen und nicht weiter vorbereitet.

Der Dampfmantel war ebenfalls mit Chloroform beschickt.

Da es auf die Wahrnehmung etwaiger Unregelmäßigkeiten ankam, wurde zunächst ohne Füllmaterial gearbeitet; als sich hierbei die normalen Konstantenwerte des Chloroforms ergaben, versuchte man mit Füllmaterial (ca. 2,8 ccm hohe Schicht Tariergranaten), erhielt auch so dieselben

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **63,** 177 ff. (1908).

[2]) Ebenda **63,** 186 (1908).

Resultate. Der folgende Versuch soll den typischen Verlauf zeichnen: die Kampfertabletten wurden nacheinander eingeworfen und die Konstanten dergestalt berechnet, daß man jede Erhöhung und jede Substanzmenge für sich allein in die Gleichung

$$K = \frac{M \cdot L \cdot A}{100\ g}$$

einsetzte.

Lösungsmittel: Chloroform. Gelöst: Kampfer.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Konstante
31,9	0,1246	0,099°	38,5
„	0,1408	0,111°	38,2
„	0,0872	0,069°	38,4
„	0,1194	0,097°	39,4
„	0,1606	0,132°	39,9
„	0,3338	0,272°	39,5

Die Art der Berechnung ist in allen späteren Versuchen beibehalten. Der letzte Substanzeinwurf wurde immer beträchtlich größer gewählt, als die vorhergehenden.

Die hierauf in Chloroform mit Benzil als gelöster Substanz ausgeführten Versuche gaben ebenfalls in mehr oder minder großer Regelmäßigkeit die von E. Beckmann[1]) gefundenen Abweichungen von der normalen Konstanten: zu hoher Anfangswert, hierauf rasches Abfallen unter die Normale und dann langsames Ansteigen bis zu dem normalen Wert.

Es hat bei bloßer Betrachtung den Anschein, als wenn der konstante Wert mit der Konzentration erreicht wird, bei welcher die in obengenannter Abhandlung beobachtete Schaumbildung keine Steigerung bei Zugabe weiterer Substanzmengen (Benzil) mehr erfährt.

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **63,** 199 (1908).

Nachdem sich mit diesen Versuchen die in obiger Arbeit genannten Resultate bestätigt hatten, sah man vor der Hand von Chloroform als Lösungsmittel ab und untersuchte das Verhalten von Benzil in Schwefelkohlenstoff.

Es wurde im gleichen Apparat gearbeitet.

Versuche in Schwefelkohlenstoff.

a) Vorbehandlung des Lösungsmittels.

Benutzt wurde Schwefelkohlenstoff, welcher über Chlorcalcium getrocknet war. Die Mittelfraktion wurde in einem Destillationskolben über Chlorcalcium vor Licht geschützt aufgehoben, aus welchem man unter Preisgabe eines geringen Vorlaufes jedesmal direkt in den Siedeapparat eindestillierte. Es ist nicht möglich, Schwefelkohlenstoff auf eine andere Weise in den Apparat zu bringen, ohne ihn durch Feuchtigkeit zu verunreinigen. Die Verdunstung ist eine so rasche, daß Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche in Quantitäten niedergeschlagen wird, die eine Konstanz in der Thermometereinstellung, wie sie bei den hier vorliegenden kleinen Siedepunktserhöhungen nötig ist, unmöglich macht.

Sogar die kurze Berührung mit der Atmosphäre, welche beim Abnehmen des Apparates vom Destillierkolben und Einsetzen des Thermometers in den Siedeapparat unvermeidlich entsteht, genügt, um Spuren von Feuchtigkeit einzuführen, die am Kühler als mehr oder minder feiner Beschlag ausgeschieden werden. Gelegentlich fällt dann einmal ein etwas wasserreicher Tropfen des Kondensates in die Siedeflüssigkeit zurück, was sich sofort als Schwankung am Thermometer bemerkbar macht: die sogenannten Fraktioniererscheinungen. Es erwies sich als zweckmäßig, um sich auch von diesem Fehler nach Möglichkeit unabhängig zu machen, vom Einwurf einer Substanzmenge bis zum nächsten möglichst gleiche Zeiten verstreichen zu lassen.

Macht man die Thermometerablesungen in beliebigen Zeitintervallen, so erhält man unter Umständen recht schlechte Übereinstimmung, resp. viel ausgefallene Werte.

b) Konstantenbestimmung in verdünnten Lösungen.

Nach einigen Vorversuchen mit Kampfer, welcher auch bei Schwefelkohlenstoff die Siedebedingungen des reinen Lösungsmittels augenscheinlich nicht veränderte, konnte festgestellt werden, daß ohne Füllmaterial keine gut übereinstimmenden Konstanten erhalten werden konnten. Mit Füllgranaten lieferte Kampfer die nachstehenden guten Werte:

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.
Gelöst: Kampfer. 2,8 cm hohe Schicht Füllgranaten; im Dampfmantel Schwefelkohlenstoff.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Konstante
21,4	0,1312	0,092°	22,8
„	0,1430	0,099°	22,7
„	0,2264	0,157°	22,6
„	0,2131	0,144°	22,5
„	0,1394	0,096°	22,4
„	0,4610	0,312°	22,0

Ein Versuch mit Benzil ohne Füllmaterial ließ ungemein starkes Schäumen erkennen und gab so weitgehende und regellose Abweichungen, daß von einer Weiterverfolgung abgesehen werden mußte, und Versuche mit Füllmaterial angestellt wurden.

c) Versuche mit nach Obach gereinigtem Schwefelkohlenstoff.

Nach einer beträchtlichen Reihe von Versuchen, die alle genau unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, kam man zu der Einsicht, daß weder die einzelnen Resultate

unter sich in gewünschter Weise stimmten, noch daß die Abweichungen eine Gesetzmäßigkeit aufwiesen, obwohl ja durch das angewandte Füllmaterial Schaumbildung nicht vorhanden war.

Man benutzte nun nach Obach[1]) gereinigten Schwefelkohlenstoff, den man im Destillierkolben über entwässertem Kupfersulfat stehen ließ, und wie früher in den Siedeapparat eindestillierte. Aber in der Reinheit des Lösungsmittels lag der Fehler nicht, wie aus beistehenden Versuchen zu ersehen ist.

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff;
gelöst Benzil, mit 2,8 cm hoher Schicht Füllgranaten;
Heizstrom 1,5 Ampère.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Konstante
23,0	0,1304	0,060°	22,2
„	0,2250	0,109°	23,4
„	0,1482	0,065°	21,2
„	0,1353	0,060°	21,4
„	0,1465	0,061°	20,3
„	0,1415	0,057°	19,5
„	0,2814	0,121°	20,8

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff,
gereinigt nach Obach, sonst wie vorher.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Konstante
24,05	0,1244	0,058°	23,3
„	0,1370	0,066°	24,3
„	0,1237	0,048°	19,6
„	0,1176	0,050°	21,4
„	0,1314	0,056°	21,5
„	0,1425	0,058°	20,6
„	0,4426	0,186°	21,2

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **26**, 299 (1881).

Eine weitergehende Genauigkeit suchte man noch durch den Umstand in die Versuche einzuführen, daß man das ja vollkommen reine aber aus Alkohol umkristallisierte Benzil aus dem nach Obach gereinigten Schwefelkohlenstoff umkristallisierte. Auch diese Maßnahme erwies sich als einflußlos.

d) Versuche über den Einfluß barometrischer Schwankungen.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß ein großer Teil der Unregelmäßigkeiten auf schwankenden Druck zurückzuführen sei, obwohl nicht einzusehen war, warum dieser Umstand gerade auf die Benzil-, nicht aber auf die Kampferlösungen von Einfluß sein sollte; auch waren die Zeiten, in denen eine solche Versuchsserie ausgeführt wurde (35 Minuten) bei einigermaßen günstigem Wetter kaum lang genug, um große Druckschwankungen vermuten zu lassen. Späterhin wurde allerdings festgestellt, daß solche Druckdifferenzen durchaus nicht in kontinuierlichem Fallen resp. Steigen des Thermometers sich äußern, sondern nach mitunter langen Pausen ruckartig eintreten, somit also immerhin beträchtliche Beeinflussung der molekularen Siedepunktserhöhung hervorrufen können.

Um genannten Fehler auszugleichen, kam als „Kontrollapparat“ ein ganz gleicher und unter den gleichen Bedingungen arbeitender Siedeapparat zur Verwendung, welcher hinter den eigentlichen „Versuchsapparat“ in denselben Stromkreis geschaltet, aber nur mit Lösungsmittel und Füllmaterial beschickt wurde. Mittels des in diesem Apparat befindlichen Thermometers sollten nun durch die Druckschwankungen bedingte Veränderungen des Siedepunktes des Lösungsmittels erkannt werden und auf die Erhöhung am Thermometer des Versuchsapparates verrechnet werden, um so das eigentliche Δ zu erhalten.

Auch mit dieser Anordnung waren keine besseren Resultate zu erzielen; es erwies sich vielmehr, daß außer

den durch Druckschwankungen verursachten Temperaturschwankungen des Siedepunktes noch solche durch die vorerwähnten „Fraktioniererscheinungen“ bedingte auftraten, mit anderen Worten: die beiden Thermometer liefen in einer für vorliegende Präzisionsbestimmungen nicht genügenden Weise nebeneinander her, was natürlich die Fehler an der kleinen Erhöhung unter Umständen eher verschlimmert als verbessert.

Verhalten der verdünnten Benzillösungen anderer Lösungsmittel.

Nach diesem sah man zunächst davon ab, mit Schwefelkohlenstoff und Benzil weitere Konstantenbestimmungen auszuführen. Es wurden vielmehr einmal die gebräuchlichen Lösungsmittel auf ihr Verhalten beim Sieden bei Zugeben von Benzil durchgeprobt, und zwar beobachtete man wieder mit der von E. Beckmann[1]) beschriebenen Klappe vor dem Quecksilber-Gefäß des Thermometers.

Allgemeine Vorbemerkung.

Dampf und Flüssigkeit einer siedenden Flüssigkeit haben bekanntermaßen eine mehr oder minder verschiedene Temperatur; diese Verschiedenheit wird fast bis zu der meßbaren Grenze dadurch verringert, daß die Dampfblasen eine sehr große Zahl annehmen und so eine möglichst innige Vermischung resp. Berührung von Dampf und Flüssigkeit hervorgebracht wird. Dies ist bei dem „Schäumen“ der Benzil-Chloroformlösung z. B. der Fall und äußert sich durch das Aufhören jedes Unterschiedes in der Thermometereinstellung, wenn man den Dampfblasen den direkten Weg zum Quecksilbergefäß des Thermometers offen läßt oder andererseits versperrt: bei geöffneter oder

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 202 (1908).

bei geschlossener Klappe. Durch Anwendung von Füllmaterial lassen sich diese Differenzen ebenfalls beseitigen.

Es zeigte sich nun hierbei, daß Benzil durchaus nicht in allen Lösungsmitteln derartige Schaumbildung mit daraus folgender Aufhebung der Temperaturdifferenzen hervorrief. Die nachgenannten Lösungsmittel waren alle sorgfältigst gereinigt und direkt vor dem Versuch in den Siedeapparat eindestilliert. Der Apparat war in allen Teilen der bisher verwandte. Der Dampfmantel wurde immer mit der jeweiligen Versuchsflüssigkeit geheizt.

Verhalten der einzelnen Lösungsmittel.

Benutzt wurden als solche:

1. Schwefelkohlenstoff
2. Chloroform
3. Benzol
4. Tetrachlorkohlenstoff
5. Alkohol
6. Äther
7. Hexan
8. Nitrobenzol
9. Anilin
10. Phenol
11. Chinolin.

Hiervon gaben starkes Schäumen mit Aufhebung der Differenz:

Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform.

Kein Schäumen, keine Aufhebung der Differenz:

Nitrobenzol, Anilin, Chinolin.

Phenol hatte eine Differenz von 0,014°, welche schon nach geringer Benzilzugabe verschwunden war, ohne daß eine Veränderung in den anfänglichen Siedeerscheinungen beobachtet wurde.

Hexan zeigte sehr starkes Schäumen, ohne daß es gelang, die Differenz zu beseitigen (Differenz: 0,010°).

Alkohol hat als solcher eine recht kleine Differenz (0,008°), die schon bei sehr geringen Benzilmengen völlig verschwindet. Schäumt ebenfalls stark.

Äther zeigte eine Differenz von 0,015°, die nur trotz sehr starken Schäumens bis auf 0,003° herabzumindern gelang.

Einfluß des Materials des Heizdrahtes auf die Siedevorgänge.

Es wurde hierauf einmal das mehr oder minder geeignete Verhalten verschiedener Metalle bei ihrer Verwendung als Heizspirale untersucht. Man verfuhr dergestalt, daß man sich eine Anzahl gleicher Apparate anfertigen ließ (von denselben Abmessungen, wie der bisher verwandte) die sich nur durch das Material ihrer Heizdrähte unterschieden. Als Versuchsflüssigkeit ist Chloroform „Anschütz" (direkt aus der Originalflasche) benutzt worden.

Bekanntlich geben zu gering geheizte Drähte Überhitzungen in der Flüssigkeit. Die Größe der Überhitzungen zu studieren, war der Zweck der unternommenen Untersuchungen. Durchgängig ist aufs neue bewiesen worden, daß mit steigender Ampèrezahl die Temperatur des Siedepunktes sinkt, und zwar bis sie bei einer gewissen Stromstärke bei weiterer Verstärkung konstant bleibt.

Als erste wurde eine Palladiumheizspirale 0,1 mm stark und 200 mm lang angewendet.

Bei 1,0 Ampère, bei welcher Stromstärke die Platinspirale der gleichen Dimensionen schon lebhaftes Sieden gibt, trat hier eine derartige Überhitzung der Flüssigkeit ein, daß das Quecksilber des zur Temperaturmessung benutzten Beckmannthermometers in das obere Reservoir stieg. Erst bei 1,5 Ampère wurde dieser Siedeverzug durch eine momentan sehr starke Dampfentwickelung aufgehoben. Eine mit dieser Palladiumspirale vorgenommene Konstantenbestimmung von Chloroform mit Benzil als gelöster Substanz gab denn auch ganz unbrauchbare Werte.

Ferner wurde noch gearbeitet mit je einer Silber-, Nickel-, Kupfer- und Goldspirale. Die Goldspirale zeigte

noch etwas geringere Überhitzungserscheinungen, als die Platinspirale, aber auch nicht in dem Maße, daß sie bei der beträchtlich größeren Schwierigkeit der Herstellung geeignet erschien, praktisch verwendet zu werden. Bei den anderen Metallen waren die Überhitzungen durchweg ungünstiger als beim Platin.

Versuche über möglichen Ersatz des Füllmaterials.

Vorbemerkung.

Überhitzungen zu beseitigen ist durch Anwendung von Füllmaterial rasch erreicht. Bei solchen Stoffen, welche die ursprünglichen Siedeerscheinungen des reinen Lösungsmittels nicht verändern, ist eine Beseitigung überflüssig, die guten Resultate von Kampfer und Chloroform als typisches Beispiel hierfür. Hat man hingegen Substanzen, welche durch ihre Schaumbildung die anfänglich vorhandenen Überhitzungen nach und nach aufheben, so wird man, falls man ohne Füllmaterial arbeiten will, eben den ersten Einwurf entsprechend groß machen, daß dieselben im Interesse des folgenden Versuches durch die Menge der durch sie gebildeten Dampfblasen beseitigt werden.

Zu vorliegendem Zweck der Fehlerbestimmung und -beseitigung sollte jedoch die Frage auch für verdünnte Lösungen erledigt werden, und so versuchte man denn als allgemeines Mittel zur Fortschaffung der Überhitzungserscheinungen Einleiten indifferenter Gase in die siedende Flüssigkeit.

Füllmaterial wirkt ja bekanntlich einer vermehrten Dampfblasenbildung entgegen, bringt aber trotzdem denselben Wärmeausgleich zwischen Dampf und Flüssigkeit hervor, wie viele kleine Dampfbläschen, weil beide Male eine sehr innige Durchmischung und Berührung von Dampf und Flüssigkeit entsteht. Es interessierte nun, zu wissen, ob es durch ein Mittel, welches die Überhitzungen

beseitigte ohne das Schäumen zu verhindern, gelang, reguläre Anfangswerte zu erhalten trotz der sich augenscheinlich ändernden äußeren Siedeerscheinungen. Sind Überhitzungserscheinungen von vornherein nicht vorhanden, so müßte ja durch Vermehrung der Dampfblasenbildung (Schäumen) keine veränderte Bedingung mehr eintreten können, also die molekulare Siedepunktserhöhung der Konstanten des betreffenden Lösungsmittels entsprechend sein.

Siedeapparat mit Einrichtung zum Gaseinleiten.

Denselben Apparat, den man bisher verwandt hatte, benutzte man nunmehr dergestalt, daß man ein, wie aus der Figur 1 (im Anhang) ersichtlich, spiralförmig gebogenes, dünnes Glasrohr einführte, das mit einer Kapillarspitze unterhalb der Heizspirale mündete. Um größere Überhitzungserscheinungen zu haben, benutzte man zur Heizspirale Palladiumdraht 0,1 mm stark, 200 mm lang. Als Siedeflüssigkeit wieder Chloroform „Anschütz", im Dampfmantel Chloroform. Durch das spiralförmige Glasrohr, dessen Form der besseren Vorwärmung halber so gewählt war, wurde nun während des lebhaften Siedens des reinen Lösungsmittels Wasserstoff eingeleitet. Diesen entnahm man einer Bombe und ließ ihn, um etwaige Feuchtigkeit zurückzuhalten, durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure gehen, wodurch man gleichzeitig die Möglichkeit hatte, durch Zählen der Blasen die Stärke des Gasstromes zu konstatieren.

Wirkung bei der Palladiumspirale.

Es zeigte sich nun, daß tatsächlich bei einer gewissen Stromstärke ein Optimum bestand, bei dem alsdann bei vorgenommenen Variationen in der Heizstromstärke sich am Thermometer keine Veränderung mehr zeigte. Bei dem Durchleiten von Wasserstoff sank die Temperatur be-

trächtlich unter den ursprünglichen Siedepunkt (mehrere Zehntelgrade) und zwar je mit steigender Gasstromstärke.

Blasen pro Minute	Ampère	Differenz	Temperatur	Differenz
0	1,5	—	4,100°	—
	2,5	+1,0	3,974°	—0,126°
	3,0	+0,5	3,944°	—0,030°
	3,5	+0,5	3,923°	—0,021°
	4,0	+0,5	3,910°	—0,013°
48	4,0	—	3,868°	0 Optimum
	3,5	—0,5	3,868°	
	3,0	—0,5	3,868°	
	2,5	—0,5	3,868°	
98	4,0	—	3,765°	—
	3,5	—0,5	3,750°	—0,015°
	3,0	—0,5	3,705°	—0,045°
	4,0	+1,0	3,765°	+0,060°

Man sieht bei vorliegendem Versuch, daß, wenn man den Gasstrom über die als Optimum bezeichnete Grenze hinaus verstärkt, abnehmende Heizstromstärke abnehmende Temperatur zur Folge hat, während jenseits dieser Grenze, genau wie ohne Gaseinleiten, abnehmende Heizstromstärke steigende Temperatur und umgekehrt hervorbringt.

An Stelle der aus Glas gebogenen Vorwärmspirale wurde eine ebensolche von Platin- und Silberrohr gefertigte verwendet, um dem zugeleiteten Gase die möglichst genaue Temperatur des siedenden Lösungsmittels zu geben. Eine, wie sich herausstellte, unnötige Vorsichtsmaßregel; die Glasspirale hatte ganz genau denselben Erfolg.

Interessant war übrigens die Beobachtung, daß die Palladiumspirale, wenn man sie vor Beginn des Siedens, am besten vor Einfüllen der Siedeflüssigkeit, mit Wasserstoff

umspülte, keine wesentlichen Überhitzungserscheinungen mehr gab, sondern sofort, auch bei schwachem Strom, Sieden erzeugte.

Wirkung bei anderen Heizspiralen.

Dieselbe Beobachtung, wenn auch in weniger erheblichem Grade, machte man bei den in der Folge durchprobierten Heizspiralen aus Platin, Silber, Nickel und Gold.

Der Vollständigkeit halber noch eine Übersicht über einen Versuch mit Platinheizspirale an Stelle der Palladiumheizspirale. Bedingungen dieselben. Chloroform „Anschütz" als Siedeflüssigkeit, im Dampfmantel Chloroform:

Blasen pro Minute	Ampère	Differenz	Temperatur	Differenz
0	1,5	—	3,953°	—
	1,2	− 0,3	4,005°	+ 0,052°
	1,5	+ 0,3	3,960°	− 0,045°
41	1,5	—	3,842°	—
	1,2	− 0,3	3,847°	+ 0,005°
	1,5	+ 0,3	3,842°	− 0,005°
47 Optimum	1,5	—	3,835°	—
	1,2	− 0,3	3,835°	0,000°
	1,5	+ 0,3	3,835°	0,000°
50	1,5	—	3,815°	—
	1,2	− 0,3	3,806°	− 0,009°
	1,5	+ 0,3	3,817°	+ 0,011°

Mit den anderen Heizspiralen fielen die Effekte im selben Sinne aus. Bei der Goldheizspirale genügte wegen der geringen Überhitzungen, die sie hervorruft, schon ein Gasstrom von 19 Blasen pro Minute.

Schon jetzt stellte sich leider heraus, daß die oben gezeigten Resultate in keiner Weise reproduzierbar waren. Es hing nämlich die Größe des das Optimum erzeugenden

Gasstromes unter anderen davon ab, wieviel man vor der Einstellung desselben schon durchgeleitet hatte. Bei obigem Versuch z. B. ließ man erkalten, änderte gar nichts an der Gaszuführung und bekam nach wiederbegonnenem Sieden bei 28 Blasen pro Minute ein Optimum, dem natürlich auch ein gänzlich anderer Siedepunkt entsprach.

Auch auf anderen Wegen gelangte man nicht zu reproduzierbaren Werten, was vielleicht bei Anwendung eines geeigneten, vor allem genügend genau arbeitenden Meßapparates für solch kleine Gasmengen möglich gewesen wäre.

Versuche mit Durchleiten von Kohlensäure an Stelle von Wasserstoff zeigten keine bemerkenswerten Verschiedenheiten zu dem eben Ausgeführten.

Resultate mit Gaseinleiten in Lösungen.

Trotzdem wurden noch einige Versuche dergestalt ausgeführt, daß man im bisher benutzten Apparat mit Platinheizspirale Chloroform „Anschütz“ mit 1,5 Ampère sott. Nachdem man mittels durchgeleiteten Wasserstoffs in der vorbeschriebenen Art und Weise zunächst auf das Optimum eingestellt hatte, begann man mit Einwerfen von Substanz. Hierbei zeigte sich dann, daß sie die Ausströmungsspitze verstopfte, indem nämlich immer kleine Mengen der Lösung eindrangen, das Lösungsmittel verdunstete und die so ausgeschiedene Substanz schließlich einen Pfropfen bildete. Durch zahlreiche Variierungen in der Form der Ausströmungsöffnung und durch höheren dem Wasserstoff gegebenen Druck ließ sich wohl das völlige Verstopfen der Spitze verhindern, es traten aber doch bald größere, bald kleinere Verengerungen auf, was natürlich durch die darausfolgende unregelmäßige Ausströmungsgeschwindigkeit ebenso unbrauchbar war. Selbst durch Untertauchen der Spitze unter Quecksilber konnte man bei den hier in Frage kommenden Raumverhältnissen nichts erreichen. Damit wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Versuche an mit Wasserstoff beladenen Spiralen.

In Weiterverfolgung der oben erwähnten Beobachtungen, daß Überhitzungserscheinungen zurückgedrängt werden, wenn man die Heizspiralen vorher mit Wasserstoff in Berührung bringt, versuchte man dies bei der Platinspirale mit Chloroform „Anschütz" als Siedeflüssigkeit. Es war jedoch der Erfolg jedenfalls nicht der, daß die Dampfblasenbildung durch zugegebene Benzilmengen nichts mehr hätte verändern können. Man ging noch weiter und umhüllte die früher benutzte Palladiumspirale mit elektrolytisch abgeschiedenem Palladium, indem man in den Siedeapparat Palladiumchlorürlösung mit Schwefelsäure angesäuert einbrachte und, einen Platindraht als Anode, einen Strom von 1,0 Ampère längere Zeit durchleitete. Es wurde nun mit Wasser gewaschen, verdünnte Schwefelsäure eingebracht und wieder Strom durchgeschickt, sodaß sich an der Spirale als Kathode lebhaft Wasserstoff entwickelte (ca. 10 Minuten). Jetzt wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, an der Luft getrocknet, mit Chloroform „Anschütz" ausgespült, mit demselben der Apparat beschickt und nun die Molekulargewichtsbestimmung begonnen. Auch hier zeigte sich, wie vorher mit der Platinspirale, daß man keinen hinreichenden Ausgleich der verschiedenen Temperaturen innerhalb des siedenden Chloroforms erzielt hatte, Benzil gab in verdünnten Lösungen nach wie vor nicht der Konstante entsprechende Erhöhungen.

Versuche, die man mit einer Hülse aus feinmaschigem Drahtnetze machte, welche man über das Quecksilbergefäß des Thermometers schob, um den Strom der Dampfblasen von diesem abzuhalten und vielleicht so in der nächsten Umgebung des Thermometers unveränderte Bedingungen zu erhalten, waren erfolglos. Ein während der Siedebestimmung im Apparat elektromagnetisch bewegter Rührer, wie er im Beckmannschen Gefrierapparat benutzt wird, hatte ebenfalls nicht den geringsten Einfluß auf die hier besprochenen Unregelmäßigkeiten, selbst dann nicht, wenn man seinen unteren Kranz mit feinmaschigem Platindrahtnetz überspannte.

Im Anschluß hieran wurden die von E. Beckmann[1]) in Gemeinschaft mit O. Liesche und Th. Klopfer gemachten Versuche von Molekulargewichtsbestimmungen in dampffreier Lösung und im Dampf der Lösung wiederholt. Die jetzigen Versuche bestätigten diese Beobachtungen vollständig. Gearbeitet wurde mit Chloroform „Anschütz" als Siedeflüssigkeit und Benzil und Kampfer als Substanzen.

Versuche zur Beseitigung der sogenannten Fraktioniererscheinungen.

a) Vorbemerkungen.

Nachdem es nun durchaus nicht gelingen wollte die vorerwähnten Unregelmäßigkeiten der verdünnten Benzillösungen anders als durch Gegenwart von Füllmaterial zu beseitigen, richtete man sein Augenmerk auf die auf Seite 11 erwähnten sogenannten, „ausgefallenen Werte". Es ist einleuchtend, daß Schwankungen im äußeren Druck bei den kleinen Erhöhungen, die bei den angewendeten kleinen Substanzmengen resultieren, unter Umständen einen beträchtlichen Fehler hervorrufen können. Arbeitet man nun aber so wie in vorliegender Arbeit immer getan wurde, nämlich, daß man von einem Einwurf zum anderen 5 Minuten verstreichen ließ, und der Versuch bei einer Serie von 7 Substanzeinwürfen nur 35 Minuten dauerte, so kann man immerhin annehmen, daß der möglicherweise entstehende Fehler klein bleibt, einigermaßen günstiges Wetter vorausgesetzt. Dieses Verfahren läßt sich natürlich nur bei leichtlöslichen Stoffen in Anwendung bringen. Die „ausgefallenen Werte" waren indessen so häufig und ihre Abweichung eine so große, daß man ihnen als Ursache von vornherein Feuchtigkeitsgehalt des Lösungsmittels oder auch die Gegenwart irgend eines anderen anfänglich abdestillierenden Körpers unterschob.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 207—210 (1908).

Um nicht zu wiederholen, sei nochmals auf das auf Seite 14 Gesagte hingewiesen. So wie beim Schwefelkohlenstoff kommen diese Fraktioniererscheinungen auch bei Benzol, Chloroform usw. zustande, wie eben der vollständige Ausschluß von Feuchtigkeit bei dem großen Diffusionsvermögen des Wassers sehr oft auf Schwierigkeiten stößt. Arbeitet man wohlgemerkt mit Füllmaterial, so wird der in diesem aufgespeicherte Wärmevorrat den Einfluß der Fraktioniererscheinungen auf das Thermometer zurückdrängen, wenn nicht ganz beseitigen. Bei den in dieser Arbeit ausgeführten Versuchen mit Schwefelkohlenstoff trat der entstandene Fehler allerdings auch trotz des Füllmaterials immer noch sehr stark hervor, was man aus den mit dem Kontrollapparat gemachten Beobachtungen (S. 18) ersehen mußte.

b) Siedeapparate mit Vorrichtung zum „Abdestillieren".

Um nun diese Feuchtigkeitsspuren zu beseitigen, wurde ein Siedeapparat konstruiert, der es ermöglichte, von dem eingebrachten Lösungsmittel, bevor man mit der Molekulargewichtsbestimmung beginnt, einen Teil abzudestillieren; dies sollte möglichst so geschehen, daß die Dämpfe keine Gelegenheit finden sich innerhalb des Apparates zu kondensieren, damit ein Zurückfließen ausgeschlossen wird, und man somit wirklich alles zuerst Abdestillierende, worunter sich auch das Wasser befindet, aus dem Siedeapparat hinausfraktionierte. Um dies zu erreichen, wurde während des Abdestillierens ein schwacher trockener Luftstrom dergestalt durch den Siedeapparat geleitet, wie dies in Figur 2 (im Anhang) gezeigt ist. Einmal treibt der Luftstrom die Dämpfe, sobald sie den vom Dampfmantel angeheizten Teil des Apparates verlassen, an den Kühler, wo sie sich kondensieren und durch den Hahn nach außen abfließen, und zweitens absorbiert die trockene Luft begierig alles Wasser, was sich sonst noch im Apparat niedergeschlagen haben könnte. Man arbeitete nun so, daß man vom ein-

gefüllten Lösungsmittel ungefähr den dritten Teil abdestillierte, wonach die zur Molekulargewichtsbestimmung nötige Menge noch im Apparate vorhanden sein mußte. Die abdestillierte Quantität wurde in einem in Wasser gekühlten, tarierten Reagenzrohr zurückgewogen, die Differenz gegen das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels ergab dann das L der Formel.

Nach diesem war auch jeder Beschlag an dem hinter dem Kondensationsring gelegenen Teile des Kühlers verschwunden. Man stellte den Luftstrom ab und drehte das Kondensationsrohr so, daß das mittlerweile geschlossene Auslaufrohr nach oben gerichtet war, und nun das Kondensat in den Siedeapparat zurückfloß. Nach Versuchen zeigte sich zunächst, daß die neue Einfüllvorrichtung (s. Figur 2) nicht den gehegten Erwartungen entsprach; fernerhin war die Methode der oben beschriebenen Wägung dadurch ungenau, daß der Luftstrom sich mit den Dämpfen des Lösungsmittels sättigte und so, wie durch starkes Kühlen der Abluft mit Kohlensäure und Alkohol festgestellt wurde, ca. 5 % der Menge L hinausbeförderte. Der Hauptmangel stellte sich jedoch erst nach längerem Probieren in dem Schliff S heraus, der unterhalb des Kondensationsringes liegt und sich immerwährend mit Lösungsmittel vollsaugt, um es am äußeren Ende abdunsten zu lassen. Selbst peinlich genau gearbeitete Schliffe ließen bei ½stündigem Sieden 0,9 g Chloroform entweichen.

Schließlich brachte man den neuen mit Abdestillier-vorrichtung versehenen Apparat in die Fassung, welche aus Figur 3 (im Anhang) ersichtlich ist und welche sich, in allen folgenden Versuchen angewandt, als vollkommen zweckentsprechend erwiesen hat.

Arbeitsweise mit dem Apparat Figur 3.

Die durch Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure und Natronkalk geleitete Luft wurde hier in ziemlich lebhaftem Strom durch den Apparat geblasen. Die Abluft wurde

dann in das eisgekühlte Reagenzrohr geleitet, in dem sich der größte Teil der Dämpfe des siedenden Lösungsmittels verdichtete. Nachdem nun das Abdestillieren beendet war, nahm man zunächst die Schlauchverbindung vom Chlorcalciumrohr R weg, um Kommunikation mit der Atmosphäre zu haben, dann setzte man an den Schliff S an Stelle des Ableitungsrohres einen gleichfalls in diesem passenden Stöpsel und ließ durch den Kühler K Wasser laufen, was man während des Abdestillierens zweckmäßig unterläßt. Dieser Apparat wurde z. B. mit Benzol über eine Stunde in Betrieb gelassen, ohne daß man Verluste an der Siedeflüssigkeit konstatieren konnte.

Wie vorgreifend erwähnt sein soll, war man nun hiermit tatsächlich zu dem Ziele gelangt, daß man den Siedepunkt des Lösungsmittels absolut fest erhielt, d. h. daß er nur noch von barometrischen Schwankungen, nicht aber von den sogenannten Fraktioniererscheinungen beeinflußt war. Schaltete man jetzt zwei dieser Apparate in der auf Seite 17 und in Figur 4 erläuterten Art hintereinander, so verhielten sich die Thermometer bis in eine Fehlergrenze von $\pm 0{,}001^{0}$ im Fallen und Steigen vollkommen gleich; der sonst am Kühler befindliche Beschlag war ebenfalls völlig verschwunden.

Die Arbeitsweise mit diesem Apparat bedeutet eine große Erleichterung gegenüber dem umständlichen und zeitraubenden „Eindestillieren“ des Lösungsmittels in das Siederohr. Selbst bei einem so empfindlichen wie Schwefelkohlenstoff kann man einfach die chemisch reine Flüssigkeit aus der Aufbewahrungsflasche ohne weiteres in den Siedeapparat füllen. Man setzt das Thermometer ein, heizt Dampfmantel und Apparat an und bläst schließlich so lange Luft hindurch, bis die überschüssige Siedeflüssigkeit verschwunden ist, was bei den niedrig siedenden wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw. höchstens 15 Minuten dauert. Es wird sich, nachdem man die Luft abgestellt, den Schliff S mit dem Stöpsel verschlossen und den Kühler

hat in Tätigkeit treten lassen, keine Fraktioniererscheinung mehr zeigen. Man ist beim Arbeiten nach dieser Methode sicher, alle Feuchtigkeit in einer Weise ausgeschlossen zu haben, wie man nach dem Verfahren des „Eindestillierens" nicht so leicht erzielen wird.

Die Luft kann man einem Wasserstrahl- oder Handgebläse entnehmen und durch eine gewöhnliche bei organischen Elementaranalysen benutzte Trockenbatterie leiten. Bei höher siedenden Lösungsmitteln geht reichliches Abdestillieren langsamer vor sich, es wird hier aber auch nur nötig sein, bei längerem Sieden derselben einen trocknen Luftstrom überzuleiten. Das Thermometer steht nach dieser Manipulation alsdann schon nach wenigen Minuten ein. Man führt die Molekulargewichtsbestimmung nun wie gewöhnlich aus und wägt nach dem Erkalten den Apparat. Nach Abziehen seines Leergewichts und des Gewichtes der zugefügten Substanz erhält man das Gewicht des Lösungsmittels: das L der Formel, was auf diese Weise ohne die auf Seite 29 erwähnten Fehler geschieht.

Es sei noch erwähnt: der Apparat hatte im übrigen dieselben Abmessungen, als die bisher benutzten, auch die Heizspirale bestand wie gewöhnlich aus Platindraht von 0,1 mm Stärke und 200 mm Länge. Er unterscheidet sich überhaupt nur durch das am Thermometerschliff angeschmolzene Rohr von den früheren Apparaten. Das eingeschliffene Ableitungsrohr läßt sich unter Umständen auch mittels eines durchbohrten Korkes anbringen.

c) Konstantenbestimmung nach dem Abdestillierverfahren.

Mit diesem Apparat wurden wieder die früheren Versuche ausgeführt. Chloroform „Anschütz" und Kampfer gaben die alten Regelmäßigkeiten. Es wurde wie früher, um Fehler aus Druckschwankungen zu vermeiden, sehr rasch gearbeitet, sodaß eine Serie von sieben aufeinander folgenden Bestimmungen nur 30—35 Minuten in Anspruch nahm. Bei

Chloroform und Benzil gab es bei Gegenwart von Füllmaterial ebenfalls regelmäßige Konstantenwerte.

Man ging nun zu Benzil ohne Füllmaterial über. Während man früher immer eine ganze Reihe von Versuchen anstellen mußte, um aus deren Resultaten sich die Gesetzmäßigkeit der Abweichungen zu konstruieren, nahm mit dem jetzt völlig getrockneten Chloroform der Versuch einen ganz präzisen und auch vollkommen reproduzierbaren Verlauf. Dieser bestätigte aufs neue die Richtigkeit der von E. Beckmann[1]) früher gemachten Beobachtung, nämlich des zu hohen Anfangswertes, eines folgenden jähen Abfalls, hierauf ein langsames Steigen, bis mit dem erreichten Höhepunkt in der Schaumbildung auch der richtige Konstantenwert erhalten wird, der sich alsdann bei weiteren Benzilzugaben nicht mehr verändert (s. Seite 13). Dies ist bei reichlich 2% der Fall. Es wurde fernerhin Benzol und Benzil ohne Füllmaterial zu einer Versuchsserie herangezogen. Benzol wurde solches zu Molekulargewichtsbestimmungen von der Firma Merck-Darmstadt hergestelltes thiophenfreies angewendet, auch hier wieder mit demselben Resultat eines ausgeprägten Verlaufes ohne ausgefallene Werte.

Lösungsmittel: Benzol, gelöst Benzil.
(Dampfmantel Benzol.)

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Konstante
22,15	0,0714	0,041°	26,7
„	0,1274	0,075°	27,4
„	0,0930	0,042°	21,0
„	0,1395	0,072°	24,0
„	0,0787	0,043°	25,4
„	0,1283	0,071°	25,4

Benzol verhält sich also ähnlich wie Chloroform bei Anwendung verdünnter Benzillösungen.[2])

[1]) Z. f. physik. Chem. **63,** 199 (1908).

[2]) Siehe E. Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. **63,** 198 (1908).

Zu diesen Versuchen sei noch bemerkt, daß sie mit der üblichen Platinheizspirale (0,1 mm stark und 200 mm lang) ausgeführt wurden; Heizstrom = 1,5 Ampère. Sehr wesentlich ist, daß man mit der Substanz nicht etwa wieder neue Feuchtigkeit in den Apparat einführt, da alsdann natürlich sofort neue Fraktioniererscheinungen auftreten. Das benutzte Benzil, ebenso der Kampfer, sind zu diesem Zwecke in Platinschalen erst bis zum starken Verdampfen erhitzt, ehe sie zur Bestimmung benutzt wurden. Benzil hält von seiner Darstellung her außerdem noch leicht Alkohol, der sich bei bloßem Lagern an der Luft nicht so leicht verflüchtigt. Solche Umstände bringen, wie man sich überzeugen mußte, sofort eine Menge Zufälligkeiten in den Versuch, welche die Resultate völlig hinfällig machen, wenigstens bei den kleinen Erhöhungen der verdünnten Lösungen.

Über Korrektion der thermometrischen Ablesung mit einem Aneroidbarometer.

Inzwischen veröffentlichte Richard Meyer[1]) Angaben über barometrische Korrektionen von thermometrischen Ablesungen bei Molekulargewichtsbestimmungen. Und zwar dergestalt, daß mittels eines von der Firma Reinacher, Usteri & Co. in Zürich für Höhenmessung in den Handel gebrachten genauen Goldsteinschen Aneroidbarometers, welches $^1/_{100}$ mm Quecksilber schätzungsweise abzulesen ermöglicht, die von einem Substanzeinwurf zum andern eventuell erfolgten Druckschwankungen abgelesen werden. Diese Differenz wird dann aus der Tension des betreffenden Lösungsmittels auf den ihr entsprechenden Wert in Graden Celsius umgerechnet und an der thermometrisch abgelesenen Erhöhung verrechnet, wodurch man das eigentliche A der Formel erhält.

[1]) Berl. Ber. **42**, 797 (1909).

Es interessierte nun zu wissen, inwieweit ein solches Aneroidbarometer bei Druckschwankungen die äquivalenten Werte zu genauerer Wahrnehmung brachte als ein Beckmannthermometer, im besonderen ein in einem vorbeschriebenen Siedeapparat befindliches. Aus diesem Grunde bezog man von der bereits genannten Züricher Firma ein ebensolches Aneroidbarometer, wie es R. Meyer benutzte, in einer inzwischen noch verbesserten Ausführung, und machte zunächst Ablesungsversuche, die, nach einiger Übung und stabiler Aufstellung des Instrumentes, auch innerhalb weniger hundertstel Millimeter untereinander übereinstimmten. Das Aneroid wurde auf eine durch zwei Schrauben horizontal zu stellende Platte montiert, und die Koinzidenz der Striche durch ein Fernrohr beobachtet, was eine viel weitergehende Beseitigung parallaktischer Fehler ermöglichte, als die am Instrument befindliche Lupe. Man arbeitete nun in einem Zimmer, das mit stark saugenden Ventilatoren verbunden war, in dem man nach Abdichtung der hauptsächlichen Öffnungen einen Unterdruck von fast 1 mm Quecksilber bei laufenden Exhaustoren erzeugen konnte.

a) Vergleichung von Aneroid und Beckmann-Thermometer.

Hier verglich man nun 2 Siedeapparate, in der aus Figur 4 ersichtlichen Anordnung, hintereinander geschaltet auf das Verhalten ihrer Thermometer gegeneinander. Bei einem Apparat befand sich das Thermometergefäß in der Siedeflüssigkeit selbst, bei dem anderen im Dampfe derselben. Siedeflüssigkeit war Benzol thiophenfrei, welches nach dem „Abdestillierverfahren“ (s. Seite 29) vorbereitet war. Außer diesen Apparaten war noch ein sogenanntes Thermometerprüfungsgefäß zum Vergleichen aufgestellt, bei dem sich ein Beckmannthermometer in Wasserdampf befand, und schließlich das Aneroidbarometer.

Zu den ziemlich starken atmosphärischen Schwankungen — die Versuche wurden Ende November 1909 ausgeführt,

wurden nun zur Verstärkung noch künstliche Druckschwankungen hinzugefügt dadurch, daß man die Ventilatoren bald mehr oder minder stark in Tätigkeit setzte, bald ausschaltete. Jedesmal wurden dann an den vier genannten Apparaten die entsprechenden Ablesungen gemacht.

Die drei Thermometer zeigten durchgängig ein gleichmäßiges Verhalten und fielen resp. stiegen um die gleiche Anzahl Grade, während die am Aneroidbarometer abgelesenen Druckdifferenzen, in Grade umgerechnet, keine hiermit genau stimmenden Werte lieferten.

Nach Landolt-Börnstein[1]) ist 1 mm Druckdifferenz $= 0{,}043^0$ Differenz am Siedepunkt von Benzol.

Von einer beträchtlichen Zahl von übereinstimmend verlaufenen Versuchen soll in folgender Tabelle einer mitgeteilt werden. Die letzte Spalte ist die mittels des Aneroids berechnete Siedepunktsdifferenz, die, wie man sieht, eine von der wirklichen, an den drei Thermometern innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmend abgelesenen, abweichende ist.

In Graden Celsius willkürliche Skala.

	Thermometer in Dampf von Benzol	Differenz °C	Thermometer in flüssigem Benzol	Differenz °C	Thermometer in Wasserdampf	Differenz °C	Aneroidbarometer in mm Hg	Differenz in mm Hg	Differenz °C
Ohne Ventilator	1,640	—	2,721	—	4,019	—	136,30	—	—
Ventilator in Vollgang	1,614	0,026	2,694	0,027	3,993	0,026	135,85	0,45	0,019
Ohne Ventilator	1,657	0,043	2,738	0,044	4,035	0,042	136,90	1,05	0,045
Ventilator halbstark	1,641	0,016	2,721	0,017	4,019	0,016	136,68	0,22	0,009
Ventilator in Vollgang	1,641	0,000	2,721	0,000	4,020	0,001	136,61	0,07	0,003
Ohne Ventilator	1,692	0,051	2,772	0,051	4,071	0,051	137,92	1,31	0,056

Dieser Versuch wurde bei stark steigender barometrischer Tendenz ausgeführt. Die Ablesungen am Aneroid wurden

[1]) Physikal.-chem. Tabellen, 3. Aufl., S. 143; Best. von Regnault; Mem. de l'Acad. **26**, 339 (1862).

immer mehrmals wiederholt, der Mittelwert ist der in der Tabelle angegebene. Mitunter ist die aus dem Aneroid berechnete Siedepunktsdifferenz wirklich genau, meist aber nur ungefähr. Besonders ist der eine Umstand sehr bedenklich, daß die Thermometer und das Aneroid die Druckschwankungen mit ganz verschiedener Schnelligkeit anzeigen. Während nämlich das Barometer sich sofort auf den betreffenden Druck einstellt, tun das die Thermometer beträchtlich langsamer. So kann es denn äußerst leicht bei der Molekulargewichtsbestimmung vorkommen, daß man am Barometer einen Druckunterschied abliest und an der Erhöhung verrechnet, während ein solcher in Wirklichkeit am Thermometer noch gar nicht zur Geltung gekommen ist.

Ein Barometer und wenn es noch so genau anzeigt, bleibt eben immer ein Apparat, der unter ganz anderen Bedingungen arbeitet als ein Thermometer, daher auch eine andere Genauigkeit usw. besitzt; somit kann man bei Präzisionsbestimmungen beide nicht aufeinander beziehen. Man bemerkte bei den angestellten Versuchen sogar, daß selbst die Thermometer nur dann genügend gleichmäßig arbeiten, wenn auch sie unter möglichst denselben Bedingungen gehalten werden.

Das Aneroid wurde, da es als zur genauen Korrektion ungeeignet befunden worden war, bei den folgenden Beobachtungen ausgeschaltet.

b) Siedepunktsdifferenzen in Lösung und Lösungsmittel bei gleichen Druckdifferenzen.

Man wendete sich zur Beantwortung der Frage, in wieweit man bei zwei, wie aus Figur 4 (im Anhang) ersichtlich, hintereinander geschalteten, gleichen Apparaten die durch Druckschwankungen verursachten Siedepunktsdifferenzen des Lösungsmittels im einen auf die der Lösung im anderen Apparat beziehen konnte.

Um etwas variablere Druckdifferenzen in den Apparaten zu erzeugen, als in dem vorher benutzten Zimmer möglich war, erwies sich nach längerem Proben folgende Anordnung als sehr geeignet. Nachdem nämlich das Lösungsmittel in den Apparaten dem Prozeß des „Abdestillierens“ unterworfen worden war, und auf die Tuben S und S_1 die Stöpsel aufgesetzt waren (vgl. Seite 30) stellte man an den beiden Chlorcalciumröhren jetzt keine Kommunikation mit der Atmosphäre her, sondern schloß die Schlauchleitung an eine Aspiratorflasche an, mittels der man gewünschte Unterdrucke hervorbringen konnte. Zwischen Apparate und Aspirator schaltete man zur Druckregulierung noch eine 3halsige Woulfesche Flasche (Fig. 5), die mit Paraffinöl gefüllt war und in ihrem mittleren Halse ein bewegliches Steigrohr mit feiner schräg abgeschnittener Öffnung besaß, welches einen gleichmäßigen Luftstrom austreten ließ. Durch mehr oder minder tiefes Eintauchen dieses Rohres wurde die Größe des Unterdruckes variiert. Man erhielt nun nach Abdichten der Apparate mit Kollodium an beiden Thermometern völlig gleiches Steigen und Fallen, was die in beiden Apparaten gleichen Druckunterschiede bewies. Bei den für Molekulargewichtsbestimmungen lediglich in Frage kommenden verdünnten Lösungen fand man dann eine vollkommene Übereinstimmung des Unterschiedes der Siedepunkte pro Millimeter Quecksilber.

Als Beispiel folgender Versuch:

Lösungsmittel: Benzol; gelöst Benzil. Im Dampfmantel Benzol. Temperatur in willkürlicher Celsiusskala.

Benzil %	Lösung °C	Lösungsmittel °C	
0,00	3,447	3,568	gewöhnlicher Druck
	3,335	3,458	Unterdruck
	0,112	0,110	Differenz

Benzil %	Lösung ° C	Lösungsmittel ° C	
0,00	3,533	3,564	gewöhnlicher Druck
	3,420	3,453	Unterdruck
	0,113	0,111	Differenz
	3,749	3,556	gewöhnlicher Druck
	3,638	3,443	Unterdruck
	0,111	0,113	Differenz
	3,961	3,537	gewöhnlicher Druck
	3,848	3,424	Unterdruck
	0,113	0,113	Differenz
	3,848	3,424	gewöhnlicher Druck
	3,960	3,535	Unterdruck
	0,112	0,111	Differenz

Nachdem man sich noch davon überzeugte, daß auch im Verlaufe mehrerer Stunden beide Thermometer, nur den atmosphärischen Schwankungen überlassen, sich vollkommen gleichmäßig verhielten, begnügte man sich mit dem gewonnenen Einblick.

e) Schlußbemerkung.

Es war demnach also möglich, nach Beseitigung von Fraktioniererscheinungen 2 Thermometer in vorbeschriebener Anordnung auf einander innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm$ 0,001° zu beziehen. Ein geringer Prozentgehalt von in einem der beiden Apparate gelösten festen Substanzen ändert nichts an der Richtigkeit der angebrachten Korrektion. Es ist somit gelungen bisher willkürlich auftretende „ausgefallene“ Werte in einer Serie fast übereinstimmender Einzelbestimmungen auszuschließen, durch Beseitigung der

teils aus Fraktioniererscheinungen teils aus atmosphärischen Druckschwankungen entstehenden Fehlern der Thermometerablesung.

Bestimmung des Molekulargewichtes von Pentabromresorcin und Tribromresochinon nach dem neuen Verfahren.

Richard Meyer und Kurt Desamari[1]) waren bei der Molekulargewichtsbestimmung von Tribromresochinon auf Schwierigkeiten gestoßen oder hatten wenigstens keine gut übereinstimmenden Werte erhalten. Auch Zincke und Schwabe[2]) hatten bei genannter Substanz Schwierigkeiten.

Man benutzte nun Tribromresochinon, um die neue Arbeitsweise auf ihre weitere Brauchbarkeit zu prüfen, wozu der in Lösung leicht zersetzliche, sehr hochmolekulare und schwerlösliche Körper besonders geeignet erschien.

Darstellung von Pentabromresorcin.

Man stellte zu diesem Zwecke Pentabromresorcin dar.[3]) Das Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff erwies sich hier recht wenig rationell, an Stelle dessen wurde mit bestem Erfolge in einem einfachen Extraktionsapparat mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert, worauf sich das Pentabromresorcin in schönen gelben bis gelbroten Kristallnadeln ausschied. Schmelzpunkt 111—112°.

Molekulargewichtsbestimmung.

Ein Teil wurde fein gepulvert, zu Pastillen gepreßt und das Molekulargewicht in Benzol (thiophenfrei) bestimmt. Auch hierbei wurde der Apparat (Figur 4) verwendet und das Benzol nach dem Abdestillierverfahren vorbereitet.

---

[1]) Berl. Ber. **41,** 2437 (1908).
[2]) Ebenda **42,** 800 (1909).
[3]) Stenhouse, Ann. d. Chem. **163,** 184 (1872).

Lösungsmittel: Benzol = 15,6 g: gelöste Substanz: Pentabromresorcin. Im Dampfmantel Benzol: Heizstrom 1,5 Ampère. 2,8 cm hohe Schicht Tariergranaten in beiden Apparaten.

Konstante = 26,1.

g Lösungsmittel	g Substanz	Erhöhung	Korrektion	Δ	Mol.-Gewicht
15,6	0,2716	0,087°	0,000°	0,087°	522,3
„	0,2638	0,088°	0,000°	0,088°	501,5
„	0,6001	0,198°	0,000°	0,198°	507,6

Theoretisches Mol.-Gew. des Pentabromresorcins = 505,0
Gefundenes „ „ „ = 510,0

Die Spalten in obiger Tabelle bezeichnen: Erhöhung, die am Versuchsthermometer abgelesene Differenz gegen die letzte Einstellung; Korrektion, die am Kontrollthermometer gleichzeitig abgelesene Differenz im Siedepunkt des Lösungsmittels, woraus sich dann durch Addition Δ berechnet. Die Lösung gibt ohne Füllmaterial Schaumbildung.

Es zeigte sich bei der obigen Bestimmung nichts Bemerkenswertes. Pentabromresorcin war leicht löslich.

Darstellung von Tribromresochinon.

Hierauf wurde nach Vorschrift von Liebermann und Dittler[1]) Pentabromresorcin in Tribromresochinon umgewandelt. Die Reaktion ging glatt. Man wusch das Rohprodukt 6 bis 7 mal mit Äther aus und hatte so bereits, wie der Schmelzpunkt bewies, den gewünschten Körper, der bis 200° fest und unverändert blieb, um sich dann langsam zu zersetzen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Genau wie bei Pentabromresorcin bemerkt, wurde nun Tribromresochinon in thiophenfreiem Benzol der Molekular-

[1]) Ann. d. Chem. **169**, 252, (1873).

gewichtsbestimmung nach dem neuen Verfahren unterworfen. Die Substanz löste sich auffallend langsam, sodaß erst nach ca. $^3/_4$ Stunden die letzten Spuren der Pastillen verschwunden waren; sonst ging auch diese Bestimmung ohne jede Schwierigkeit vonstatten. Auch die Lösung von Tribromresochinon in Benzol zeigt ohne Füllmaterial die Schaumbildung der Benzillösungen.

Lösungsmittel: Benzol; gelöste Substanz: Tribromresochinon. Im Dampfmantel Benzol: Heizstrom 1,5 Ampère. In beiden Apparaten 2,8 cm hohe Schicht Tariergranaten.

Konstante = 26,1.

g Lösungsmittel	g Substanz	Erhöhung	Korrektion	Δ	Mol.-Gew.
15,4	0,1756	0,048°	— 0,000°	0,048°	619,8
„	0,1269	0,058°	— 0,024°	0,034°	633,3
„	0,1365	0,073°	— 0,040°	0,033°	700,7
15,2	0,1701	0,063°	— 0,017°	0,046°	635,0
„	0,1582	0,050°	— 0,010°	0,040°	679,1
„	0,1027	0,029°	— 0,002°	0,027°	653,1

Theoretisches Molekulargewicht = 690

Gefundenes Molekulargewicht: Versuch I = 651,3

„ „ „ „ II = 655,7.

Die sehr erheblichen Korrektionen, z. B. bei dem dritten Substanzeinwurf des ersten Versuches über 50% der Erhöhung resultieren aus der langen zur Lösung gebrauchten Zeit. Würde man in vorliegenden Versuchen die Erhöhung ohne Korrektion als Δ in die Formel einsetzen, so würde man für das Molekulargewicht des Tribromresochinons folgende recht schlechte Werte erhalten haben:

	Versuch I.	Versuch II.
M	619,8	463,6
	370,6	543,3
	316,7	607,1

Die Substanzmengen sind auch hier wieder einzeln (vergl. Seite 13) in die Formel eingesetzt.

Nach dem Abdunsten des Benzols erhielt man das Tribromresochinon unverändert zurück, von einer eingetretenen Zersetzung oder auch einer rötlichen Färbung der Lösung nach dem Sieden konnte im Gegensatz zu den von Zincke und Schwabe[1]) gemachten Beobachtungen durchaus nichts bemerkt werden. Möglicherweise ist hier der Umstand maßgebend, daß bei vorliegender Untersuchung ein wirklich reines, vor allem völlig wasserfreies Benzol verwendet worden war.

Einfluß der Temperatur des Kühlwassers auf die Siedepunktseinstellung.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde nochmals der Einfluß der Temperatur des Kühlwassers (Kühler *K* in Fig. 3) auf die Thermometereinstellung nachgeprüft. Einer der beiden Siedeapparate wurde mit gewöhnlichem Wasser gekühlt, während das für den anderen bestimmte Kühlwasser durch eine Kupferrohrspirale geleitet wurde, in der man es beim Durchgang erhitzen konnte. Versuchsflüssigkeit war wieder Benzol nach dem Abdestillierverfahren vorbehandelt. Die Temperatur des Kühlwassers wurde direkt vor seinem Eintritt in den Kühler derart gemessen, daß man es durch ein Uförmiges Rohr leitete, in das man ein Thermometer einsetzte.

Benzol im Siedeapparat und Dampfmantel.
Temperatur: Grade Celsius willkürl. Skala.

Zeit	Apparat I.		Differenz	Apparat II.	
	Temperatur der Kühlwassers	Einstellung des Thermomet.		Temperatur des Kühlwassers	Einstellung des Thermomet.
—	11°	3,822°	0,131°	11°	3,953°
20′	26°	3,811°	0,132°	11°	3,943°
20′	43°	3,793°	0,132°	11°	3,925°
25′	60°	3,779°	0,130°	11°	3,909°
30′	75°	3,779°	0,130°	11°	3,909°
20′	11°	3,775°	0,132°	11°	3,907°

[1]) Berl. Ber. **42,** 800 (1908).

Man sieht, die Differenz zwischen beiden Thermometern hat sich außerhalb des Ablesungsfehlers nicht verändert, somit ist die Temperatur des Kühlwassers ohne Einfluß auf die thermometrische Einstellung des Siedepunktes des Lösungsmittels.

Man ging jedoch sicherheitshalber noch weiter und führte eine Konstantenbestimmung von Benzol mit Kampfer als gelöster Substanz aus. Man änderte hierbei im Versuchsapparat die Temperatur des Kühlwassers, während sie im Kontrollapparat konstant blieb (ca. 11°).

Lösungsmittel: Benzol; gelöste Substanz: Kampfer.
M = 152. Heizstrom 1,5 Ampère.

g Lösungsmittel	g Substanz	Temp. des Kühlwassers am Versuchsapparat	Erhöhung	Korrektion	Δ	Konstante
21,2	0,1796	11°	0,152°	0,000°	0,152°	27,3
„	0,1553	30°	0,125°	+0,008°	0,133°	27,6
„	0,1750	70°	0,148°	0,000°	0,148°	27,2

Man sieht, daß die Temperatur des Kühlwassers auf den Verlauf der Bestimmung keinen Einfluß hat.

Wie sich hingegen die Einstellung des Siedepunktes des Lösungsmittels geringen Veränderungen in der Konvergenztemperatur gegenüber verhält, bliebe noch künftig zu untersuchen übrig. Und zwar soll dies mit dem an Stelle des Dampfmantels neuerdings im Beckmannschen Laboratorium konstruierten elektrischen Heizmantel geschehen.

II. Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen.

Die von Bd. D. Steele, D. Mc. Intosh und E. H. Archibald[1]) beschriebene Methode zur Bestimmung der ebullioskopischen Konstanten der flüssigen Halogenwasserstoffe und des flüssigen Schwefelwasserstoffs schienen der Nachprüfung zu bedürfen. E. Beckmann[2]) zeigte bekanntlich, daß die Konstanten zu niedrig ausfallen, falls die Außentemperatur zu hoch ist. Diese fehlerhafte Bedingung schien nun in der eingangs erwähnten Arbeit reichlich vorhanden zu sein, indem daselbst die betreffenden Flüssigkeiten dem freiwilligen Sieden überlassen wurden, wobei beträchtliche Überhitzungserscheinungen wohl vorausgesetzt werden dürfen.

Grundzüge der Arbeitsweise.

Es sollte nun unter möglichster Beibehaltung der bei gewöhnlichen Siedeversuchen vorhandenen Bedingungen gearbeitet werden. Dies wurde denn so ausgeführt, daß man das Siederohr mit einem wie in der Kryoskopie benutzten Luftmantel umgab und so vorbereitet, in ein entsprechend unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit gehaltenes Kältebad einsetzte.

Die Heizung geschah mittels *S*förmiger Heizspirale aus Platindraht von 0,1 mm Stärke und 200 mm Länge unter Anwendung von Tariergranaten als Füllmaterial. Die entweichenden Dämpfe gelangen in ein ebenfalls entsprechend gekühltes Spiralrohr, wo sie sich aufs Neue verdichteten und zurückflossen. Der im Anhang

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **55,** 161ff. (1906).

[2]) Ebenda, **63,** 181 (1908).

abgebildete Apparat Figur 6 wird hiernach ohne weiteres verständlich sein. Zur Messung der Siedepunktsdifferenzen war ein ebenfalls von B. D. Steele[1]) und Mitarbeitern benutztes elektrisches Widerstandsthermometer angewendet worden; vom Widerstand 25,3 Ohm, bei 0^0, dessen Veränderung nach dem Prinzip der Widerstandsvergleichung mit der Wheatstoneschen Brücke bestimmt wurde. Als Vergleichswiderstand war ein Rheostat von geringem mit einem solchen von hohem Widerstand parallel geschaltet gebraucht, wobei man durch geeignete Nebenschließung sehr feine Nuancierungen hervorbringen konnte. Die Meßbrücke war eine solche mit Ballastwiderständen von 4000 Ohm auf jeder Seite und einem Widerstand des Brückendrahtes von 13,8 Ohm. Das Galvanometer ein Deprez-d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer mit objektiver Ablesung, Stromquelle ein einzelliger Akkumulator.

Der Wert in Graden Celsius für die Verschiebung des Schleifkontaktes von 1 mm an der Brücke berechnet sich aus der Holbornschen Formel:

$$W_t = W_o\,(1 + \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2). \qquad 1)$$

Danach ist schließlich:

$$d_t = \frac{d\alpha \cdot \Omega}{W_o\,(\alpha + 2\beta t)\,(1-\alpha)^2}$$

$$= \frac{\frac{0{,}0138}{8013{,}8} \cdot \Omega}{25{,}3 \cdot (0{,}003966 - 2 \cdot 0{,}000000582 \cdot t)\;0{,}2509} \qquad 2)$$

Die Art der Berechnung ebenso wie die übrige zur Temperaturbestimmung gehörige Arbeitsweise ist analog der in der Abhandlung von Beckmann und Niescher[2]) eingehend erörterten.

---

[1]) loc. cit.

[2]) M. Niescher, Inaug. Diss. Leipzig 1910.

Vorversuche.

Um sich in das Verfahren einzuarbeiten, wurde zunächst eine Konstantenbestimmung von Benzol mit Kampfer als gelöster Substanz ausgeführt und zwar mit dem auf Seite 29 beschriebenen Apparat, nur an Stelle des Beckmannthermometers das vorher charakterisierte Platinwiderstandsthermometer eingebracht. Es zeigte sich nach einiger Übung keine Schwierigkeit in der neuen thermometrischen Ablesung. Um richtige Werte zu erhalten, darf man mit der Einstellung der Stromlosigkeit auf der Brücke nicht gar zu ängstlich verfahren, da man sonst den Strom zu lange geschlossen halten muß. Es ist viel besser, man macht rasch hintereinander ein paar Ablesungen und nimmt das Mittel aus diesen, als daß man eine einzige recht genau ausführt und so Fehler aus der Jouleschen Wärme in den Widerstand des Thermometers bringt. Die Stromlosigkeit konnte sehr genau fixiert werden, denn auf 1 mm Verstellung des Schleifkontaktes reagierte das Galvanometer bereits ganz deutlich.

Konstantenbestimmung in Schwefelwasserstoff.

Darstellung.

Die Konstantenbestimmung von Schwefelwasserstoff wurde zunächst in Angriff genommen. Den Schwefelwasserstoff stellte man durch Zutropfenlassen konzentrierter Kaliumsulfhydratlösung in eine ebenfalls konzentrierte Salzsäure dar.

Das Gas wurde in Trockentürmen über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und in der von Beckmann und Niescher[1]) beschriebenen Weise durch fraktionierte Destillation von den letzten Spuren etwaiger Verunreinigungen befreit.

[1]) loc. cit. S. 40.

Der durch das Rohr *E* in den Siedeapparat eingeleitete Schwefelwasserstoff verdichtete sich leicht in einem Kältegemisch von Alkohol und fester Kohlensäure. Man ließ eine etwas größere Menge als zur Bestimmung benutzt werden sollte in den Apparat und ließ den Überschuß durch freiwilliges Sieden wieder verdampfen, um einen dem „Abdestillieren“ (s. Seite 28) ähnlichen Reinigungsprozeß durchzuführen. Berührte die Flüssigkeitsoberfläche genau die Spitze aus buntem Glas (s. Fig. 6), so war die zur Bestimmung gebrauchte Menge Siedeflüssigkeit im Apparat. Unter Berücksichtigung des von den Füllgranaten, Thermometer usw. eingenommenen Raumes waren alsdann immer 23,0 ccm Flüssigkeit vorhanden.

Nun wurde in das Kühlgefäß *K* ebenfalls Kohlensäure und Alkohol eingebracht, wobei sich die Eiderdaunenfütterung als bei der Temperatur (— 80°) genügend isolierend zeigte.

Ausführung des Versuchs.

Nachdem der Luftmantel um das Siederohr gesetzt war, brachte man nun den Apparat wieder in das Kühlbad, dessen Temperatur man während der Bestimmung möglichst konstant halten mußte, um eine genaue Einstellung zu erhalten.

Der Siedepunkt von Schwefelwasserstoff war —62,2°; man hielt nun die Außentemperatur 5° tiefer, indem man nicht unter —67° und nicht über —66,5° ging, was mit einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten Toluolthermometer kontrolliert wurde.

Es empfiehlt sich, wie sich durch Versuche herausstellte, im Interesse einer leicht zu handhabenden Einstellung zum Kühlbad nicht Alkohol sondern Äther zu verwenden. Man hat nämlich bei Alkohol stets Schwierigkeiten durch das starke Aufschäumen, welches bei Kohlensäurezugabe eintritt. Äther zeigt diese Erscheinung in weitaus geringerem Maße und hielt auch an sich die gewünschten Temperaturen länger konstant. Auf Grund dieser Beobachtung wurde

schließlich auch das zum Verdichten benutzte und das die Kühlschlange umgebende Kältegemisch mit Äther hergestellt. Äther erschien wohl überhaupt geeigneter zur Bereitung von Kühlbädern mit Kohlensäure; er bleibt durchsichtiger und wird nicht zähflüssig.

Geheizt wurde mit 2,0 Ampère. Bei 1,5 Ampère war das Sieden etwas zu schwach. Spuren von Schwefelwasserstoff, welche aus der Kühlschlange entwichen, wurden der feinen Meßapparate wegen mittels eines Schlauches zum Fenster hinaus geleitet, worauf sich der Siedevorgang genau so ruhig und gleichmäßig wie bei den sonst gebräuchlichen Flüssigkeiten vollzog. Gelöste Substanz war reinstes Toluol welches durch die in $^1/_{100}$ ccm geteilte Bürette B zufloß.

Berechnung der Resultate.

Der an dem Vergleichsrheostaten abgelesene Widerstand des Thermometers betrug beim Siedepunkt des Schwefelwasserstoffs 19,72 Ohm, woraus sich nach Formel 2 der Gradwert der Brücke berechnet: 1 mm = 0,00137°; relatives Gewicht des H_2S nahe beim Siedepunkt = 0,97.[1])

Also 23 ccm = 22,3 g angewendetes Lösungsmittel.

Relatives Gewicht des Toluols bei 18° = 0,88.

Also 1 ccm = 0,88 g.

Nachstehende Versuchsserie zeigt, nach der vorbeschriebenen Weise ausgeführt, recht gute Übereinstimmung. Die Konstanten sind wieder einzeln berechnet, d. h. jede Substanzmenge ist für sich allein in die Formel

$$k = \frac{M.L..1}{100\ g}$$

eingesetzt worden (s. S. 13).

Der nach der Beckmann-Arrhenius'schen Formel ausgerechnete theoretische Konstantenwert ist:

$$d\,T = \frac{0{,}02 \cdot T^2}{W} = 6{,}69.$$

[1]) B. D. Steele und Mitarbeiter, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 137 (1906),

Nach B. D. Steele[1]) und Mitarbeitern ist für Schwefelwasserstoff

$T = (273 - 60{,}2^0) = 212{,}8^0$ (absolute Temperatur des Siedepunktes).

$\frac{19{,}3 \cdot 10^{10}}{34}$ Erg ist die Verdampfungswärme eines Grammes des Lösungsmittels.

W in Wassergramm-Kalorien ist hieraus zu berechnen:

1 Wassergramm-Kalorie $= 4{,}19 \cdot 10^7$ Erg.

$$W = \frac{19{,}3 \cdot 10^{10}}{34 \cdot 4{,}19 \cdot 10^7}$$

$= 135{,}46$ Wassergramm-Kalorien.

$$dT = \frac{0{,}02 \cdot (212{,}8)^2}{135{,}46} = 6{,}69$$

ist übereinstimmend mit dem gefundenen.

Lösungsmittel: Schwefelwasserstoff 22,3 g. Gelöste Substanz: Toluol. Mol.-Gew. = 92. Heizstrom = 2 Ampère. Außentemperatur = — 66,5 bis — 67°. 2,8 cm hohe Schicht Füllgranaten.

$t = 61{,}8$. 1 mm = 0,00137°.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Δ in mm abgelesen	Δ in Graden Celsius	Konstante
22,3	0,105	24,5	0,034	6,6
„	0,264	56,0	0,077	6,0
„	0,440	98,0	0,134	6,2
„	0,440	98,0	0,134	6,2
„	0,440	100,0	0,137	6,4
„	0,440	127,0	0,174	8,1[2])
„	0,530	106,0	1,145	5,6

K gefunden = 6,6

K berechnet = 6,69.

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 139 (1906).

[2]) Vermutlich durch Druckschwankung verursacht.

Die Werte liegen mit denen von B. D. Steele und Mitarbeitern[1]) gefundenen in derselben Größenordnung, jedoch führt die vorliegende Arbeitsweise zu übereinstimmenderen Werten als die Methode des freiwilligen Siedenlassens.

Die thermometrischen Ablesungen stimmten so gut wie völlig überein, d. h. man traf auf der Brücke den Punkt der Stromlosigkeit innerhalb einer Grenze von nicht über $\pm$ 1 mm meist sogar ganz genau wieder.

Konstantenbestimmung in Chlorwasserstoff.

Mit demselben Apparat sollte nun weiterhin die Siedepunktskonstante von Chlorwasserstoff ermittelt werden, dessen Siedepunkt nach Steele[2]) $-82{,}9^0$ beträgt.

Darstellung.

Chlorwasserstoff wurde im Kippschen Apparat auf die gewöhnliche Art aus Salmiak mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet, durch Fraktionieren gereinigt[3]) und durch das Rohr *E* in den Siedeapparat zur Verdichtung eingeleitet.

Das Kältebad muß hier auf -100^0 gehalten werden, wozu man niedrig siedenden Petroläther mit flüssiger Luft kühlte.

Auch hierbei verfuhr man genau wie bei den Versuchen mit Schwefelwasserstoff; ließ zunächst zuviel Chlorwasserstoff in den Apparat ein, um den Überschuß freiwillig verdampfen zu lassen (s. Bemerkg. S. 50).

Es gelang jedoch bei dieser tiefen Temperatur nicht mehr so leicht wie bei Schwefelwasserstoff eine genaue Einstellung des Siedepunktes zu erhalten. Auch das Kühlgefäß *K* zeigte sich als nicht genügend, denn es bedurfte

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 165 (1906).
[2]) Ztschr. f. physikal. Chem. **55**, 138 (1906).
[3]) S. M. Niescher, loc. cit., S. 40.

bei der angewandten Isolation einer sehr erheblichen Menge flüssiger Luft, um immer gegen —100° darin zu halten. So beschloß man denn dasselbe durch ein Weinholdgefäß zu ersetzen und den Luftmantel nicht mehr wie bisher mit Kork zu befestigen, sondern direkt an den Siedeapparat anschmelzen zu lassen. Auch wurden tiefere Weinholdgefäße für die Aufnahme des Kältebades angeschafft, sodaß es dadurch möglich wurde, den ganzen Siedeapparat bis zum unteren Ende des Kühlgefäßes *K* einzutauchen. Damit wollte man eine weitergehende Analogie zu dem Verlauf des Siedeversuches bei Anwendung von über Atmosphärentemperatur siedenden Lösungsmitteln herstellen. Es lag noch immer eine Fehlerquelle darin, daß Teile des Siedeapparates, welche sonst kälter als das siedende Lösungsmittel, hier wärmer sind, die Dämpfe also auch, anstatt sie abzukühlen, beträchtlich überhitzen. Alle Teile, welche im Apparat Figur 6 von Dämpfen erfüllt sind und aus dem Kältebad herausragen, müssen, um dies zu verhindern, durch entsprechende Konstruktionsänderung wegfallen, bezw. innerhalb des Bades befindlich sein. Dann erst wird man der Wirkung der Atmosphärentemperatur, die hier einen erwärmenden gegen den sonstigen abkühlenden Einfluß ausübt, vollkommen Herr geworden sein.

Anhang.

Über Differenzen in den Abkühlungsgeschwindigkeiten zwischen Lösungsmittel und Lösung.

Allgemeine Vorbemerkung.

Leitet man durch eine Flüssigkeit ein Gas hindurch, so tritt eine Abkühlung ein, vorausgesetzt, daß Lösungsvorgänge oder andere chemische Reaktionen hierbei nicht zustande kommen können.

Diese Abkühlung resultiert aus der Verdampfung der betreffenden Flüssigkeit; es wird die hierzu nötige Wärme einmal dem Gas und zum anderen der Flüssigkeit entzogen. Bei der geringen relativen Wärme der Gase wird sich die Hauptmenge der zur Verdampfung nötigen Wärme jedoch aus der Flüssigkeit ergänzen und in ihr eine umso erheblichere Abkühlung hervorrufen müssen, je kleiner deren spezifische Wärme wiederum ist. Der Einfluß der Außentemperatur ist hierbei zunächst ausgeschaltet gedacht. Eine weitere Abhängigkeit wird ferner in der Größe des Dampfdruckes liegen, mit dessen Zunahme die Abkühlungsgeschwindigkeit sinken muß.

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit erniedrigt sich nun, sobald man eine in ihr lösliche Substanz zusetzt, dadurch mußte sich also auch gleichzeitig eine Verlangsamung der angedeuteten Abkühlungsgeschwindigkeit bemerkbar machen.

Es lag den hier beschriebenen Arbeiten nun der folgende Gedanke zugrunde. Für den Fall, daß man unter bestimmten Verhältnissen die Größe der Abkühlungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit ermitteln kann, soll untersucht werden, ob sie bei Zugabe von Substanz in Lösung abnimmt. Ferner, inwieweit diese Abnahme alsdann mit der Konzentration gesetzmäßig zunimmt und ob schließlich bei Zugabe äquimolekularer Mengen verschiedener Substanzen gleiche Ab-

kühlungsgeschwindigkeiten resp. gleiche Verlangsamungen derselben eintreten. Diese letztere Tatsache würde ermöglichen, aus der Verlangsamung der Abkühlungsgeschwindigkeit der Lösung, dem Lösungsmittel gegenüber, das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu bestimmen, auf ähnliche Weise wie aus der Siedepunkts- oder Gefrierpunktsveränderung.

Versuche über das Verhalten von Äther.

Man benutzte nun zu Vorversuchen einen gewöhnlichen zweiwandigen Weinholdzylinder von ca. 15 cm innerer Höhe und 3 cm lichter Weite. Versuchsflüssigkeit war Äther, in den man trockenen Wasserstoff aus einer am Boden des Gefäßes mündenden Kapillarspitze einleitete. Verschlossen war das Gefäß durch einen Korkstopfen, durch den ein Thermometer in die Flüssigkeit eingeführt wurde. Der Äther besaß Zimmertemperatur, ebenso der Wasserstoff, welcher aus einer Bombe entnommen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Zur Regulierung des Gasstromes war ein Präzisionshahn in die Zuleitung eingeschaltet.

Man konstatierte nun zunächst, daß man ohne Schwierigkeit mit einem mäßig starken Gasstrom bis auf -15^0 bei einer Zimmertemperatur von 20^0 herabkam. Der erwärmende Einfluß des Gases ist also tatsächlich nicht sehr stark.

Man benutzte jetzt zur Temperaturmessung ein Beckmannthermometer und kühlte durch Einleiten von Wasserstoff bis etwa 3^0 unter Zimmertemperatur ab, indem man die von Grad zu Grad gebrauchten Zeiten mit einem Chronographen maß. Dann ließ man wieder auf Zimmertemperatur erwärmen und kontrollierte aufs neue die zu den entsprechenden Graden gehörigen Zeiten.

Es ergab sich, daß bei dem starken Verdunsten des Äthers und der dadurch bedingten Abnahme des Flüssigkeitsquantums so gut wie keine Übereinstimmung zu erzielen

war. Man ließ deshalb aus einer Bürette Äther zutropfen, sodaß sich jederzeit die gleiche Menge im Weinholdgefäß befand. Je tiefer man nun unter die Außentemperatur mit der Abkühlung herunterging, desto größer wurden die für gleiche Temperaturintervalle nötigen Zeiten.

Grade in willkürlicher Celsiusskala.

	nach d. Erwärmen	nach d. Erwärmen
5—4° = 3′ 57″	3′ 54″	3′ 58″
4—3° = 4′ 44″	4′ 45″	4′ 47″
3—2° = 6′ 14″	6′ 03″	5′ 56″

Diese Werte konnten also ganz gut reproduziert werden. Das Anwärmen der Flüssigkeit geschah durch Eintauchen eines beim Beckmannschen Siedeapparat gebrauchten Innenkühlers, durch den man warmes Wasser laufen ließ.

Um mit größerer Genauigkeit zu arbeiten, benutzte man zukünftig ein Weinholdgefäß von denselben Dimensionen, welches von der Firma Burger & Co.-Berlin bezogen wurde; es war versilbert und stärkstens evakuiert.

Versuch über das Verhalten einer Äther-Kampferlösung.

50 g Äther: gelöst I. 0,9 g Kampfer = 1/8 Molekular
II. 1,9 g „ = 1/4 „
III. 3,8 g „ = 1/2 „

Lösungsmittel	+ Subst. I	+ Subst. II	+ Subst. III	
3′ 48″	3′ 42″	4′ 07″	4′ 53″	5—4°
3′ 38″	3′ 53″	4′ 10″	4′ 48″	
3′ 43″	3′ 46″	4′ 06″	4′ 51″	

Von 5—4° (willkürlicher Skala) abgekühlt und jedesmal wieder erwärmt, erhält man somit ganz gut übereinstimmende Zeiten. Schon hier zeigte sich, daß die Verlangsamung eine wenig große ist. Es hatte sich übrigens durch die sogenannte

Stopfenbildung die Kapillarspitze verengert, was wohl auch stark mit zur Verlängerung der Zeiten beigetragen haben mag.

Versuche über das Verhalten von Wasser.

Man sah einstweilen vom Äther als Lösungsmittel wegen seiner leichten Verflüchtigung ab und machte an Wasser die entsprechenden Versuche. Hier ging natürlich die Abkühlung viel langsamer vor sich, man las deshalb die Zeiten von $0{,}1^0$ zu $0{,}1^0$ ab.

Um Beeinflussung der Außentemperatur nach Möglichkeit zu beseitigen, hatte man das Gefäß durch einen gut passenden Kork mit 3 Löchern abgeschlossen, durch welche das Thermometer, das Einleitungsrohr und ein enges Abzugsrohr für den Wasserstoff hindurch führten. Es gelang denn auch mit dieser Anordnung eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung der für die einzelnen zehntel Grade erhaltenen Zeiten zu erreichen. Man ging auch hier wieder etwa von Zimmertemperatur aus und maß die Abkühlungen mit einem Beckmannthermometer willkürlicher Skala.

Danach ergaben ca. 80 g destilliertes Wasser:

$3{,}6—3{,}50^0 = 4'\ 46''$
$3{,}48—3{,}38^0 = 4'\ 53''$
$3{,}20—3{,}16^0 = 4'\ 51''$
$3{,}15—3{,}08^0 = 4'\ 47''$
$3{,}04—2{,}94^0 = 4'\ 46''$
$2{,}93—2{,}83^0 = 4'\ 18''$

$2{,}25—2{,}15^0 = 4'\ 45''$
$2{,}14—2{,}04^0 = 4'\ 47''$
$2{,}03—1{,}93^0 = 4'\ 51''$
$1{,}92—1{,}82^0 = 4'\ 50''$

Auch bei Ablesungen von größeren Temperaturintervallen, z. B. $0{,}30^0$, waren die Zeiten untereinander gleich. Sobald man aber Substanzen hinzugab, entstanden an der Ausströmungsspitze auch bei Wasser wieder Verengerungen

bezw. sogar völlige Verstopfungen. Bei einer 10%igen Chlornatriumlösung war nur eine sehr geringe Verlangsamung der Abkühlungsgeschwindigkeit gegenüber dem reinen Wasser zu konstatieren, für geringe Konzentrationen konnte also bis auf Weiteres kein Erfolg erwartet werden; bei größeren trat sofort Verstopfung der Spitze ein.

Beobachtungen über die Stopfenbildung.

Die Stopfenbildung wurde nun einmal ganz eingehend untersucht. Nach dem Austreten einer jeden Gasblase wird auf Grund der „Stoßbewegung" die Gleichgewichtslage zwischen dem Druck der Flüssigkeit und dem Druck des Gases innerhalb des Einleitungsrohres ein wenig überschritten sein, sodaß eine kleine Menge Flüssigkeit für einen Augenblick in die Spitze eindringen kann. Sofort drängt das Gas wieder nach und drückt die Flüssigkeit aus der Spitze hinaus, eine Blase tritt aus und das Spiel beginnt von neuem. Mit bloßem Auge sieht man denn auch in der Spitze das ständige Vibrieren einer kleinen Flüssigkeitsmenge. Das eintretende Gas wird nun die durch Adhäsion zurückgebliebene Flüssigkeit dampfförmig in sich aufnehmen, wobei es zu einer Ausscheidung der gelösten Substanz kommt. Diese saugt nun ihrerseits immer mehr Flüssigkeit auf, welche sich ebenfalls verflüchtigt und so entsteht eine immer raschere Substanzablagerung, welche eine gleichmäßige Gaszufuhr, die Grundbedingung dieser Versuche, unmöglich macht, weil durch sie die Spitze verengt und sogar geschlossen wird.

Man hat wohl kein Mittel unversucht gelassen, durch geeignete Formen der Spitze diesen Vorgang zu verhindern. Die Stopfenbildung erwies sich jedoch als so hartnäckig, daß sie nicht beseitigt werden konnte. Zuletzt hatte man unter anderem ein starkes Rohr zum Einleiten des Wasserstoffs benutzt, und um einen feinen Blasenstrom damit zu erhalten, an der Öffnung eine Verlängerung des Rohres aus feinmaschigem Drahtnetz angebracht. Man glaubte nun,

die Flüssigkeit würde von dem Druck des Gases abgehalten, in den Innenraum zu dringen. Die Gaszufuhr war bei dieser Anordnung zwar gut, aber die Lösung saugte sich doch in das Rohr hinein und ließ dort Substanz zurück, was wieder zu Konzentrationsänderungen führte.

Es blieb also nur noch die eine Möglichkeit, die Gaseinleitungsspitze unter Queksilber zu tauchen. Hierbei ist streng zu vermeiden, daß während des Versuches sich irgend wie die Höhe vom Niveau des Quecksilbers bis zur Austrittsöffnung des Gases verändert, weil dies ja sofort Unregelmäßigkeiten im Gasstrom zur Folge haben müßte. Es wurden mit verschieden geformten Spitzen, welche unten Näpfchen zur Aufnahme des Quecksilbers besaßen, Versuche angestellt (s. Fig. 7 im Anhang). Aus diesen schleuderte jedoch der Gasstrom im Laufe des Versuches immer Quecksilber heraus, wie man sie auch formen mochte, und so konstruierte man dann schließlich den in Figur 8 abgebildeten Apparat, welcher genau in das bisher verwendete Weinholdgefäß paßte und den man noch extra mit Plastillina gegen den oberen Rand des Gefäßes abdichtete. Das Gaseinleitungsrohr war hier eingeschmolzen, Niveauveränderungen konnten nicht mehr eintreten, jedoch machten sich nun wieder Schwierigkeiten in den benutzten Reduzierventilen bemerkbar, indem sie nicht absolut genaue, gleichbleibende Drucke lieferten.

Beschreibung des Apparates Figur 8.

Sehr gut bewährte sich die in Figur 8 abgebildete Anordnung, welche ursprünglich zum Einleiten von Luft in die Flüssigkeiten gedacht war. *A* ist ein ca. 1.50 m hoher und 25 cm weiter Blechzylinder, in den ein an den Rändern ausgezackter Trichter unter Wasser taucht und die vom Gebläse gelieferte überschüssige Luft entweichen läßt. Die über der Trichteröffnung stehende Wassersäule gibt den Druck an, unter dem sich die Luft im Apparat befindet. Die Flasche *F* dient lediglich als Puffer zur Verminderung

kleiner Druckschwankungen. Die beiden Manometer, besonders Nr. 2 (als Flüssigkeit ist gefärbtes Wasser benutzt), lassen sofort erkennen, wenn an der Ausströmungsgeschwindigkeit sich etwas verändert. Für den Fall, daß man wieder mit Wasserstoff an Stelle der Luft arbeiten will, ist auf den Blechzylinder ein Deckel aufgekittet, der mit einem Tubus versehen ist, durch welchen man den überschüssigen Wasserstoff seiner Feuergefährlichkeit halber ableiten kann.

Erscheinungen auf der Quecksilber-Benzoloberfläche beim Luftdurchleiten.

Man leitete nun also zunächst einmal in Benzol unter Anwendung einer größeren Quecksilbermenge im Gefäß *G* Luft ein. Da zeigte sich denn eine ganz eigenartige Oberflächenerscheinung. Die Luft trat durchaus nicht in kleinen Blasen aus dem Quecksilber aus, wie man das nach der engen Ausströmungsspitze hätte vermuten sollen, sondern es bildete sich auf der Quecksilberoberfläche eine große Ausbeulung, die bei einer gewissen Größe platzte, wobei alsdann die gesamte angesammelte Luft auf einmal entwich. Diese sonderbare Erscheinung war, wohl bemerkt, nur dann vorhanden, wenn man über das Quecksilber Flüssigkeiten schichtete, an der gewöhnlichen Oberfläche gegen Luft war nichts derartiges zu sehen. Wendete man weniger Quecksilber an, so trat der Gasstrom regelrecht aus, es genügte aber dann nicht, um Stopfenbildung in der Spitze zu vermeiden. Gleichzeitig bemerkte man noch, daß sich die Oberfläche des Quecksilbers veränderte. Es bildete sich eine Haut, welche jedenfalls auf Oxydationserscheinungen zurückzuführen war, die ganz besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit in der eingeleiteten Luft und im Benzol rasch eintraten. An dem zweiten Manometer in Figur 8 zeigte sich dann auch, daß an der Ausströmungsspitze jetzt ein anderer Druck vorhanden war, wonach sich also die Menge des durchströmenden Gases verändert haben mußte. Eine

Übereinstimmung der Abkühlungsgeschwindigkeiten war demzufolge nicht zu erwarten.

Luft eignete sich unter den beschriebenen Bedingungen nicht für Benzol, durch Wasserstoff hingegen trat eine solche Veränderung der Quecksilberoberfläche nicht ein.

Erscheinungen an der Quecksilber-Wasseroberfläche beim Luftdurchleiten.

Zunächst wurde jedoch mit Luft weiter gearbeitet und zwar unter Anwendung von Wasser als Versuchsflüssigkeit. Durch Aufschichten von Füllgranaten auf das Quecksilber konnte man schließlich einen raschen Strom kleiner Blasen erzielen, eine Hautbildung wie bei Benzol konnte nicht beobachtet werden.

Bei längerem Einleiten, ganz besonders aber sobald man eine Substanz, z. B. Kochsalz in Lösung brachte, bildeten sich einzelne Quecksilberkügelchen, welche immer kleiner und kleiner wurden, sodaß schließlich fast die ganze ursprünglich vorhandene Quecksilbermenge sich in eine Unzahl solcher Kügelchen aufgelöst hatte. Offenbar war jedes einzelne mit einer dünnen Haut der Lösung umgeben, selbst bei langem Stehen gingen sie nicht völlig wieder zusammen. Das Quecksilber wurde vorsichtshalber durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure und Filtrieren nochmals gereinigt, es wurde dadurch aber durchaus nichts geändert. Das Bestreben, in fein verteilten Zustand überzugehen, war so stark, daß sich die Quecksilbertröpfchen bis zu einem schwarzgrünen im Wasser aufgewirbelten Niederschlag zerteilten.

Durch diese Tatsache waren natürlich wieder die Bedingungen an der Ausströmungsspitze stark verändert, eine andere Luftmenge mit anderer Geschwindigkeit trat aus, somit waren keine Vergleiche über die Abkühlungsgeschwindigkeiten möglich.

Das in nächster Nähe der Ausströmungsspitze befindliche Manometer Nr. 2 zeigte bei Zugabe von Substanz

einen niedrigeren Druck an, als bei dem Durchgang der Luft durch das reine Lösungsmittel. Danach war also die durchgehende Luftmenge bei der Lösung größer als vorher, denn der Druck im übrigen Apparat war derselbe geblieben.

Ergebnisse beim Durchleiten von Wasserstoff.

Weitere Untersuchungen wurden nun im selben Apparat mit Wasserstoffeinleitung ausgeführt. An die Stelle, an welcher in Figur 8 das Gebläse angeschlossen ist, trat hierfür eine Wasserstoffbombe. Bei Wasserstoff zeigte Quecksilber mit Wasser als Flüssigkeit nicht in gleichem Maße das Bestreben in den feinverteilten Zustand überzugehen, wie mit Luft; es scheinen geringe Oxydationsvorgänge auf der Oberfläche also doch mitzuwirken.

Man beobachtete aber auch hier ein Zurückgehen des sich dem eingeleiteten Gase entgegensetzenden Druckes, sobald man Substanzen in Lösung gab. Nach Wasser nahm man noch Benzol als Versuchsflüssigkeit. Auch hier waren in der Lösung offenbar andere Bedingungen als im Lösungsmittel.

Schlußbemerkung.

Möglicherweise handelt es sich um mit der in Lösung gehenden Substanz eintretende Differenzen im Wert der Oberflächenspannung des Quecksilbers, und so ist man trotz aller Bemühungen über die angedeuteten experimentellen Schwierigkeiten zur Zeit noch nicht hinausgekommen. Ein selbst bis in die kleinsten Feinheiten gleichartiger Gasstrom ist die unbedingte Voraussetzung für die Verwirklichung der eingangs erwähnten Messungen.

Ob es möglich ist sich gewichtsmäßig Aufschluß über bestehende Differenzen zu verschaffen, indem man in den Gasen, nach ihrem Passieren der Flüssigkeit, die Menge der mitgenommenen Dämpfe durch Wägung ermittelt und

dieselbe Menge Gas durch eine Lösung schickt und dann ebenso verfährt, konnte bis jetzt noch nicht untersucht werden.

Ob überhaupt eine Verlangsamung der Abkühlungszeiten der Lösung gegenüber dem Lösungsmittel eintritt, konnte nach dem vorliegenden Verfahren nicht einwandfrei nachgewiesen werden; ist eine solche vorhanden, so ist sie zum mindesten nicht groß.

Zusammenfassung.

I.

1. Die von E. Beckmann früher mitgeteilten Versuche wurden wiederholt und die Ergebnisse bestätigt.

2. Die Unregelmäßigkeiten der molekularen Siedepunktserhöhung von verdünnten Benzillösungen in Schwefelkohlenstoff konnten zunächst nicht auf einen gesetzmäßigen Verlauf hin bestimmt werden. Die Beseitigung der aus Druck schwankungen entstehenden Fehler scheiterte am Auftreten von Fraktioniererscheinungen.

3. Über das Verhalten verdünnter Benzillösungen anderer Lösungsmittel wurden die von E. Beckmann gemachten Mitteilungen bestätigt.

4. Durch Anwendung verschiedener Metalle zur Herstellung der elektrischen Heizspirale, sowie durch Einleiten von Gasen in den Siedeapparat während der Molekulargewichtsbestimmung konnten obengenannte Unregelmäßigkeiten nicht beseitigt werden.

5. Es gelang schließlich durch die Manipulation des „Abdestillierens“ die Lösungsmittel völlig zu entwässern und so die „Fraktioniererscheinungen“ gänzlich zu beseitigen.

Die nach diesem Verfahren gereinigten Lösungsmittel gaben mit geringen Mengen Benzil gesetzmäßige Abweichungen von der Normalen.

6. Es wurde nachgewiesen, daß die an einem genauen Aneroidbarometer abgelesenen Druckschwankungen mit solchen von einem Beckmann-Thermometer angezeigten nicht völlig identisch sind, wohl aber, daß zwei solcher unter

gleichen Bedingungen arbeitende Thermometer übereinstimmend auf Druckschwankungen reagieren.

7. Für Lösung und Lösungsmittel beträgt die Siedepunktsdifferenz bei gleicher Druckschwankung die gleiche Gradzahl, d. h. bei hier in Frage kommenden Konzentrationen.

8. Willkürlich ausgefallene Werte sind durch Beseitigung von Fraktioniererscheinungen und durch Korrektion von Druckschwankungen ausgeschaltet worden.

9. Die Molekulargewichte von Pentabromresorcin und Tribromresochinon sind nach dem neuen Verfahren bestätigt worden.

10. Die Temperatur des Kühlwassers ist ohne Einfluß auf den Siedepunkt des Lösungsmittels.

II. Ebullioskopische Bestimmung bei tiefen Temperaturen.

Es ist gelungen, in flüssigem Schwefelwasserstoff Molekulargewichtsbestimmungen nach dem elektrischen Heizverfahren auszuführen und hiermit die Konstante in nächster Nähe des theoretischen Wertes zu erhalten.

III. Anhang: Über Differenzen in den Abkühlungsgeschwindigkeiten zwischen Lösungsmittel und Lösung.

1. Es gelingt die Abkühlungsgeschwindigkeit in reinen Lösungsmitteln bei Gasdurchleiten festzustellen.

2. Eine wesentliche Verlangsamung derselben gegenüber ihren Lösungen ist nicht vorhanden. Bei konzentrierteren Lösungen verhindert die „Stopfenbildung“ einen Einblick zu erlangen.

3. Durch Untertauchen der Einleitungsspitze unter Quecksilber konnte wohl die Stopfenbildung vermieden werden, dafür traten aber Oberflächenerscheinungen auf, die es nicht gestatteten einen gleichbleibenden Gasstrom einzuleiten und somit diesen Untersuchungen ein Ziel setzten.

Fig. 1.

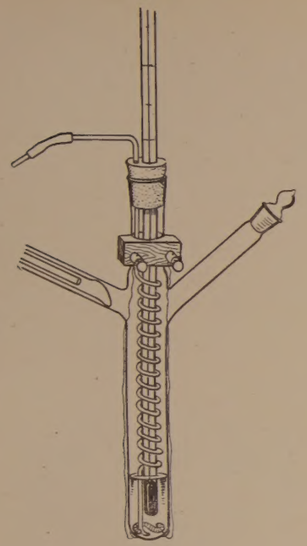
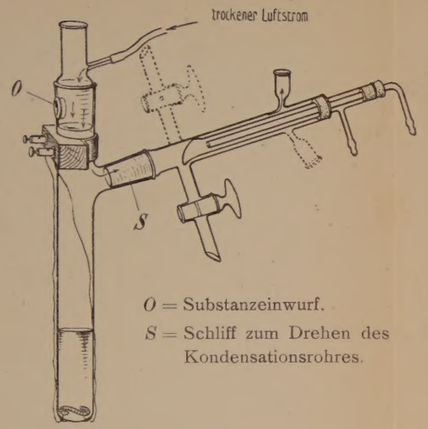


Fig. 2.



O = Substanzeinwurf.
S = Schliff zum Drehen des Kondensationsrohres.

Fig. 3.

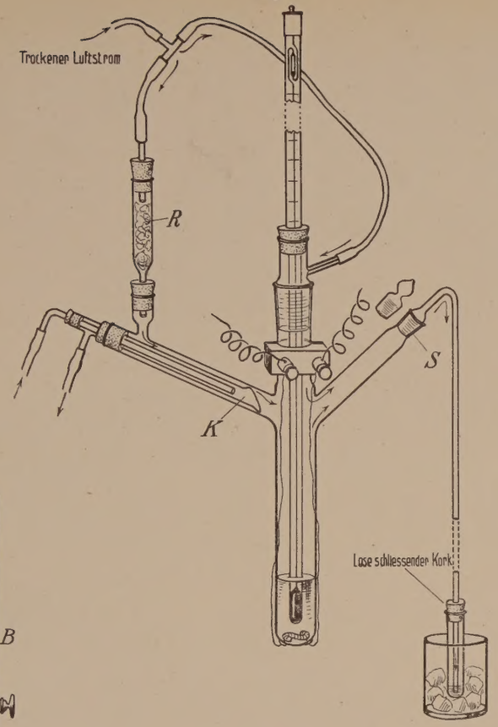


Fig. 4.

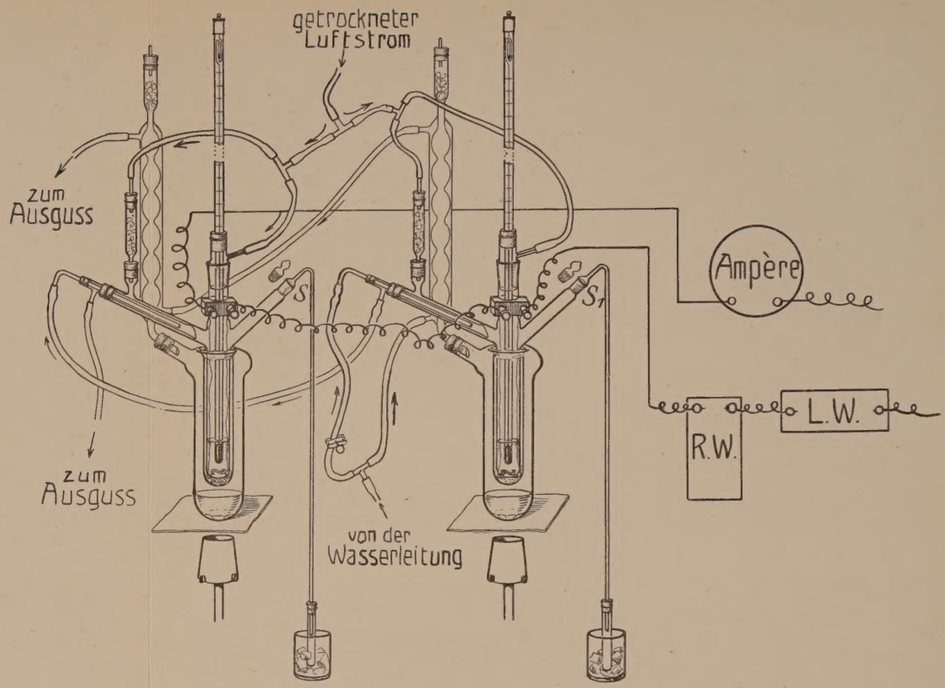


Fig. 5.

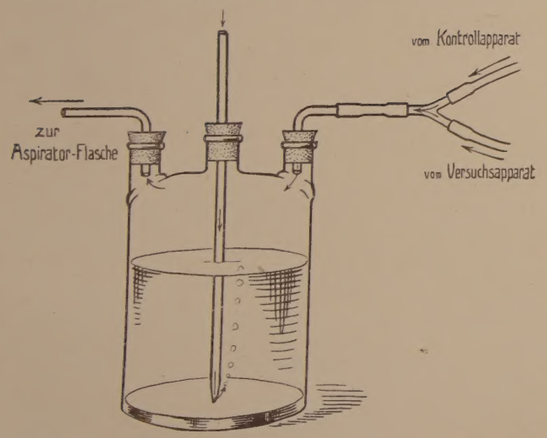


Fig. 6.

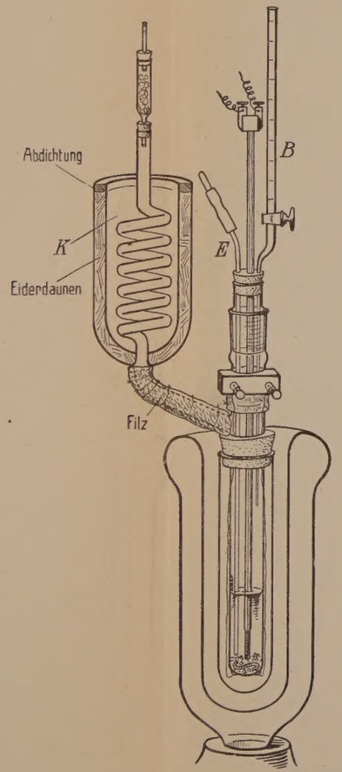


Fig. 7.

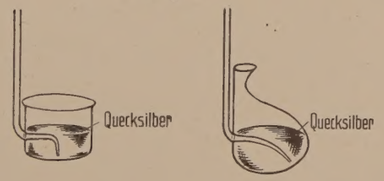
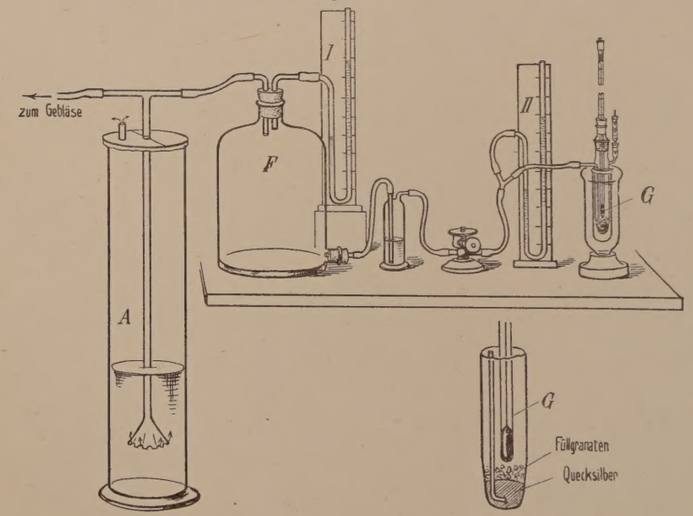


Fig. 8.



Vita.

Ich, Walter Weber, evangel.-lutherischer Konfession, wurde am 23. Oktober 1885 als Sohn des Kaufmanns Adolf Weber zu Chemnitz geboren. Nach Besuch der höheren Bürgerschule meiner Vaterstadt trat ich Ostern 1896 in die Realschule zu Chemnitz ein und verließ dieselbe Ostern 1902 mit dem Zeugnis der Reife. Von Ostern 1902 bis Michaelis 1905 besuchte ich die Königliche Gewerbeakademie in Chemnitz, erwarb daselbst ebenfalls das Reifezeugnis und bezog im Winter-Semester 1905/06 zwecks Studiums der Chemie die Universität Leipzig, woselbst ich auch das für Chemiker vorgeschriebene Verbandsexamen erledigte.